

**ALANA SEBASTIANI DALPASQUALE**

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS CROMATIZADOS E  
ALUMINIZADOS POR *PACK CEMENTATION***

**Dissertação apresentada como requisito parcial  
à obtenção de grau de Mestre. Área de  
concentração: Engenharia e Ciência dos  
Materiais, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.  
Setor de Tecnologia, Universidade Federal do  
Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Ana Sofia C. M.  
d'Oliveira**

**Curitiba**

**2014**

---

D149d

Dalpasquale, Alana Sebastiani

Desenvolvimento de revestimentos cromatizados e aluminizados por *pack cementation*/ Alana Sebastiani Dalpasquale. – Curitiba, 2014.  
80f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,  
Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE,  
2014.

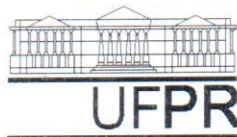
Orientador: Ana Sofia C. M. d'Oliveira .

Bibliografia: p. 77-80.

1. Revestimentos protetores. 2. Óxidos metálicos. 3. Ligas de níquel. I.  
Universidade Federal do Paraná. II.d'Oliveira, Ana Sofia C. M.. III. Título.

CDD: 671.735

---

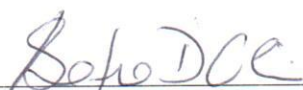



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

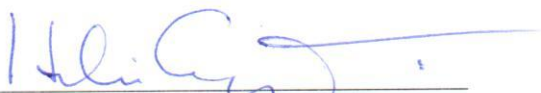
**RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Aos trinta dias do mês de outubro de 2014, Sala de Defesas do PIPE- no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima octogésima quinta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. d'Oliveira (UFPR), Rodrigo Perito Cardoso (UFPR), Hélio Goldenstein (USP). Às 09:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **ALANA SEBASTIANI DALPASQUALE** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS CROMATIZADOS E ALUMINIZADOS POR PACK CEMENTATION”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 30 de outubro de 2014.

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. d'Oliveira  
Orientador

  
Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso  
Examinador

  
Prof. Dr. Hélio Goldenstein  
Examinador

  
Prof. Dr. César Augusto Dartora  
Vice-Coordenador do PIPE

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Volmir e Madalena e à minha irmã Larissa, pelo incentivo e suporte emocional que me proporcionaram, tornando minha jornada mais suave.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Sofia C. M. d'Oliveira, que mostrou o caminho certo a ser seguido, me instruindo com excelência.

Ao meu namorado Guilherme, pela sua paciência e compreensão quando o trabalho tomava todo o meu tempo.

## RESUMO

Componentes que operam em temperaturas elevadas devem ser protegidos contra a oxidação e corrosão. A proteção desses componentes utilizando camada dupla de óxidos pode ser obtida por técnicas de *pack cementation*. Neste procedimento um dos grandes desafios está no controle da interação entre o substrato e a camada junto da interface e também na interação entre esta e a camada mais externa. A eficiência de cada camada depositada depende das características dos filmes de óxido formados, que por sua vez são consequências dos procedimentos utilizados na sua fabricação. Esta pesquisa focou na caracterização dos filmes de óxido de Cr e de Al, em função da sequência de processamento utilizada. Utilizando um substrato a base de Ni, foram produzidas superfícies por *pack cementation* com os seguintes procedimentos: EU - deposição em etapa única (deposição simultânea de Cr e Al), AC - aluminização seguida de cromatização e CA - cromatização seguida de aluminização. Em seguida essas superfícies foram expostas à temperatura de 1100°C, por 1, 5, 10 e 20 horas. Resultados indicam que as condições de processamento têm impacto direto nas características da superfície produzidas, provocando variações de espessura, dureza e perfil químico. Foi evidenciado que a exposição à temperatura provocou alterações nessas características, associadas a difusão dos elementos na camada de óxidos, com compostos comuns a todas as superfícies, com a camada de alumínio se concentrando junto da interface com a liga de Ni e a camada de Cr na superfície externa, independente da sequência de processamento e do tempo de exposição. Nota-se uma grande interação entre os elementos do substrato e da superfície. O estudo alerta para a necessidade de otimização da eficiência das superfícies processadas, que está diretamente relacionada com os procedimentos de processamento de *pack cementation*.

## **ABSTRACT**

Components working at high temperatures must be protected against oxidation and corrosion. The protection of these components with a double oxide layer can be obtained by pack cementation techniques. In this procedure, one of the great challenges is the interaction control between the substrate and the layer near the interface, and also between this one and the outmost external layer. The efficiency of each deposited layer depends on the characteristics of the formed oxide films, which are consequences of the procedures used on its fabrication. This research kept its focus on the characterization of the Cr and Al oxide films, as a function of the used procedure sequence. Using a Ni based substrate, surfaces were produced by pack cementation, with the following procedures: EU - single step deposition (simultaneous deposition of Cr and Al), AC - aluminizing followed by chromizing and CA - chromizing followed by aluminizing. Subsequently, these surfaces were exposed to a temperature of 1100°C, for 1, 5, 10 and 20 hours. Results indicate that the processing conditions have a direct impact on the produced surfaces characteristics, causing variations of thickness, hardness and chemical profile. It was observed that the temperature exposure caused variations on these characteristics, associated the diffusion of elements within the oxide layer, such as the development of compounds common to the processed surfaces, with the aluminum scale concentrating near the interface with the Ni alloy and the Cr scale at the external surface, regardless of the processing sequence and the exposure time. It's noticed a significant interaction between the substrate elements and the surface. The study points out the need of optimization of processed surfaces efficiency, which is directly related to the processing procedures of pack cementation.

## SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas .....	viii
Lista de Equações.....	ix
<b>1. Introdução .....</b>	<b>10</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1 Difusão em Caixa (Pack Cementation) .....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Aluminização .....</b>	<b>15</b>
<b>2.3 Cromatização .....</b>	<b>18</b>
<b>2.4. Formação dos Óxidos .....</b>	<b>20</b>
2.4.1 Diagrama de Ellingham .....	20
2.4.2 Óxido de Alumínio .....	24
2.4.3 Óxido de Cromo .....	26
2.4.4 Óxido de Níquel.....	27
<b>2.5 Aluminetos de Níquel.....</b>	<b>28</b>
<b>2.6 Resistência à Oxidação de Ligas e Superligas .....</b>	<b>30</b>
<b>2.7 Resistência à Oxidação dos Aluminetos de Níquel .....</b>	<b>36</b>
<b>2.8 Codeposição de Cromo e Alumínio por <i>Pack Cementation</i> .....</b>	<b>38</b>
<b>3. Objetivos.....</b>	<b>45</b>
<b>4. Materiais .....</b>	<b>46</b>
<b>5. Processamento .....</b>	<b>48</b>
<b>5.1 Parametrização das condições de processamento .....</b>	<b>48</b>
<b>5.2 Sequências de Deposição .....</b>	<b>50</b>
<b>5.3 Estabilidade à Temperatura .....</b>	<b>50</b>
<b>5.4 Exposição à temperatura.....</b>	<b>51</b>
<b>6. Caracterização das amostras .....</b>	<b>53</b>
<b>Primeira Parte - Efeito do Substrato .....</b>	<b>54</b>
<b>7. Resultados e Discussão .....</b>	<b>54</b>
<b>7.1 Superfícies Cromatizadas e Aluminizadas (CA) .....</b>	<b>54</b>
<b>7.2 Superfícies Aluminizadas e Cromatizadas (AC) .....</b>	<b>59</b>
<b>7.3 Superfícies Processadas por Etapa única (EU) .....</b>	<b>64</b>
<b>7.4 Estabilidade em Elevada Temperatura - 1100°C.....</b>	<b>69</b>
<b>Segunda Parte - Exposição à Temperatura .....</b>	<b>74</b>
<b>8. Resultados e Discussão .....</b>	<b>74</b>
<b>8.1 Comportamento dos Revestimentos à 1100°C.....</b>	<b>74</b>

8.2 Superfície Cromatizada e Aluminizada (CA) .....	76
8.3 Superfície Aluminizada e Cromatizada (AC) .....	81
8.4 Superfície Processada por Etapa Única (EU).....	86
9. <i>Conclusão</i> .....	92
10. <i>Referências Bibliográficas</i> .....	93
11. <i>Anexos</i> .....	99
11.1 Superfícies Processadas sem e com Titânio no Forno .....	99
11.2 Mapeamento Químico do Substrato GTD111.....	102



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração do efeito de corrosão em uma pá de turbina sem revestimento (a) e com revestimento (b) após 2500 horas de voo em ambiente marítimo a baixa altitude. Fonte: [1]	10
Figura 2 - Resistência à oxidação e à corrosão dos diferentes tipos de revestimentos. Fonte: [1]	12
Figura 3 - Esquema representativo de um processo de pack cementation, mostrando o conjunto formado por recipiente, pack mistura e componente a ser revestido.	14
Figura 4 - Diagrama esquemático do fluxo de difusão na pack aluminização ativado com (a) $NH_4X$ ( $X = Cl, Br$ ou $I$ ), (b) $NH_4F$ e (c) $NaCl$ . Fonte: [3]	17
Figura 5 - Porcentagem de Cr dependente do tempo de processamento, presente em um revestimento cromo-aluminizado com 4% $NaCl$ e 2% $NH_4Cl$ . Fonte: [51]	19
Figura 6 - Microestruturas da camada aluminizada (camada superior – 195,52 $\mu m$ ) e cromatizada (camada inferior – 26,74 $\mu m$ ) codepositadas pelo processo de pack cementation. Fonte: autoria própria	20
Figura 7 - Diagrama de Ellingham para duas reações de oxidação hipotéticas. Fonte: [13]	22
Figura 8 - Diagrama de Ellingham-Richardson para alguns óxidos. Fonte: [13]	23
Figura 9 - Microestrutura da seção transversal da camada de óxidos formada sobre superliga de Ni durante oxidação isotérmica a 1100°C por 100h. Fonte: [21]	25
Figura 10 - Diagrama de equilíbrio Ni-Al	30
Figura 11 - Micrografia das seções transversais após exposição a 1000°C por 100h, (a) Astroloy, (b) Waspaloy, (c) Udimet 720. Fonte: [46]	32
Figura 12 - $(\text{ganho de massa/área})^2 \times \text{número de ciclos das ligas com e sem revestimento}$ . Fonte: [44]	33
Figura 13 - Difratograma de raios x para as ligas revestidas. Fonte: [44]	34
Figura 14 - Diagrama esquemático do mecanismo de transporte através da camada de óxidos ( $K^+$ =cátions, $A^-$ =ânions e $e^-$ =elétrons) baseada no modelo de Wagner. Fonte: [47]	35
Figura 15 - Mapa esquemático para o óxido formado no sistema NiCrAl a 1000°C. Fonte: [24]	35
Figura 16 - Mapa esquemático mostrando o tipo de óxido formado no sistema NiCrAl a temperaturas entre 1000-1200°C. Fonte: [24]	36
Figura 17 - Equilíbrio das pressões parciais de AlCl e CrCl a 1100°C como função da quantidade de alumínio para uma composição de pack mistura de $xAl-(25-x)Cr-3NH_4Cl-72Al_2O_3$ . Fonte: [5]	40
Figura 18 - Pressão de vapor de AlCl e CrCl como função da temperatura de revestimento: composição da pack mistura de 1.25Al-23.75Cr-3NH <sub>4</sub> Cl-72Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fonte: [5]	41
Figura 19 - Variação das pressões parciais de equilíbrio com o tempo. Fonte: [51]	42
Figura 20 - Perfil da composição química ilustrando o teor de Cr e Al junto da superfície e na camada de difusão em aço de baixa liga processados nas condições especificadas na tabela 1. O eixo x mostra a profundidade da camada e o eixo y mostra a quantidade percentual dos elementos (Cr ou Al). Fonte: [4]	43
Figura 21 - Esquema do corte e dimensões das amostras.	47
Figura 22 - Seção do conjunto cadinho, filtro e amostra utilizado. Fonte: [24]	49
Figura 23 - Análise de topo da composição química do revestimentos CA	55
Figura 24 - Análise de topo da composição química do revestimentos AC	60
Figura 25 - Análise de topo da composição química do revestimentos EU	65
Figura 27 - Espessuras das superfícies em função do tempo	75
Figura 28 - Espessuras das superfícies em função do tempo, considerando o desvio padrão	75
Figura 29 - Quantidade de Cr presente nas superfícies em função do tempo de exposição <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
Figura 30 - Quantidade de Al presente nas superfícies em função do tempo de exposição <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
Figura 31 - Quantidade de elementos oxidantes presente nas superfícies em função do tempo de exposição <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
Figura 32 - Durezas das superfícies em função do tempo <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
Figura 33 - Durezas das superfícies em função do tempo, considerando o desvio padrão <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
Figura 34 - Difratogramas de raios x das superfícies CA em função do tempo de exposição à 1100°	80
Figura 35 - Difratogramas de raios x das superfícies AC em função do tempo de exposição à 1100°	85
Figura 36 - Difratogramas de raios x das superfícies EU em função do tempo de exposição à 1100°C	90
Figura 37 - Mapa esquemático para a formação de óxidos, com dados inseridos do substrato Ni183 <b>Erro! Indicador não definido.</b>	

<i>Figura 38 - Mapa esquemático para a formação de óxidos, com dados inseridos do substrato GTD111</i>	91
<i>Figura 39 - Superfícies CA (a) e AC (b), processadas sem Ti no forno</i>	100
<i>Figura 40 - Superfícies CA (a) e AC (b), processadas com Ti no forno</i>	100
<i>Figura 41 - Esquema representativo da posição da indentação no revestimento</i>	101
<i>Figura 42 - Mapeamento químico do substrato homogeneizado</i>	102
<i>Figura 43 - Mapeamento químico do substrato exposto a 1100°C por 1h</i>	103
<i>Figura 44 - Mapeamento químico do substrato exposto a 1100°C por 5h</i>	103
<i>Figura 45 - Mapeamento químico do substrato exposto a 1100°C por 10h</i>	104
<i>Figura 46 - Mapeamento químico do substrato exposto a 1100°C por 20h</i>	104

## LISTA DE TABELAS

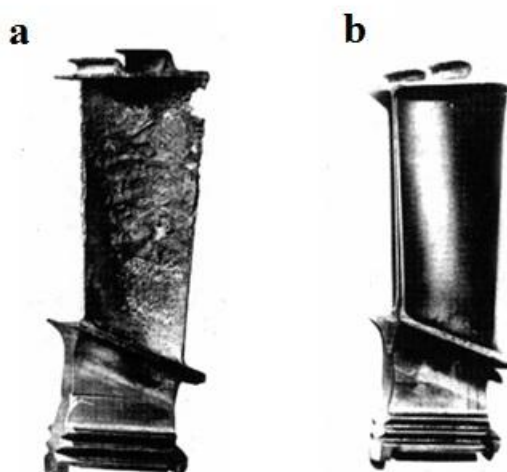
<i>Tabela 1 - Composição da ligas oxidadas (%). Fonte: [46]</i>	32
<i>Tabela 2 - Composição química das três superligas utilizadas no estudo. Fonte: [44]</i>	33
<i>Tabela 3 - Composição das pack misturas e processo. Fonte: [4]</i>	42
<i>Tabela 4 - Parâmetros de deposição do pó de Ni183 por PTA</i>	46
<i>Tabela 5 - Composição das pack misturas</i>	48
<i>Tabela 6 - Condições de processamento</i>	50
<i>Tabela 7 - Exposição a 1100°C das ligas fundida e tratada</i>	50
<i>Tabela 8 - Espessura, dureza e micrografia dos revestimentos CA</i>	55
<i>Tabela 9 - Mapeamento químico dos revestimentos CA</i>	57
<i>Tabela 10 - Difrátogramas de Raios X dos revestimentos CA</i>	58
<i>Tabela 11 - Espessura, dureza e micrografia dos revestimentos AC</i>	59
<i>Tabela 12 - Mapeamento químico dos revestimentos AC</i>	62
<i>Tabela 13 - Difrátogramas de Raios X dos revestimentos AC</i>	63
<i>Tabela 14 - Espessura, dureza e micrografia dos revestimentos EU</i>	64
<i>Tabela 15 - Mapeamento químico dos revestimentos EU</i>	67
<i>Tabela 16 - Difrátogramas de Raios X dos revestimentos EU</i>	68
<i>Tabela 17 - Espessuras e durezas dos revestimentos expostos a 1100°C por 1h</i>	70
<i>Tabela 18 - Comparação entre as microestruturas dos revestimentos, depois da exposição à 1100°C por 1h</i>	70
<i>Tabela 19 - Mapeamento químico dos revestimentos expostos à 1100°C por 1 hora</i>	72
<i>Tabela 20 - Difrátogramas de Raios X dos revestimentos expostos à 1100°C por 1 hora</i>	73
<i>Tabela 21 - Planejamento da exposição das superfícies tratadas a 1100°C</i>	51
<i>Tabela 22 - Características dos revestimentos CA em função do tempo de exposição à 1100°C</i>	77
<i>Tabela 23 - Mapeamento químico dos revestimentos CA em função do tempo de exposição à 1100°C</i>	79
<i>Tabela 24 - Características dos revestimentos AC em função do tempo de exposição à 1100°C</i>	82
<i>Tabela 25 - Mapeamento químico dos revestimentos AC em função do tempo de exposição à 1100°C</i>	84
<i>Tabela 26 - Características dos revestimentos EU em função do tempo de exposição à 1100°C</i>	87
<i>Tabela 27 - Mapeamento químico dos revestimentos EU em função do tempo de exposição à 1100°C</i>	89
<i>Tabela 28 - Teste de controle do oxigênio no forno</i>	99
<i>Tabela 29 - Medidas da espessura do revestimento de cada amostra</i>	101
<i>Tabela 30 - Medidas de dureza do revestimento de cada amostra</i>	101

**LISTA DE EQUAÇÕES**

<i>Equação 1</i>	<i>14</i>
<i>Equação 2</i>	<i>18</i>
<i>Equação 3</i>	<i>18</i>
<i>Equação 4</i>	<i>18</i>
<i>Equação 5</i>	<i>18</i>
<i>Equação 6</i>	<i>20</i>
<i>Equação 7</i>	<i>20</i>
<i>Equação 8</i>	<i>21</i>
<i>Equação 9</i>	<i>21</i>
<i>Equação 10</i>	<i>22</i>
<i>Equação 11</i>	<i>22</i>
<i>Equação 12</i>	<i>34</i>

## 1. INTRODUÇÃO

Revestimentos têm sido desenvolvidos nesses últimos 60 anos para suprir as crescentes demandas em aplicações de geração de energia, que tornam os ambientes de trabalho cada vez mais agressivos. A necessidade de uma melhor performance e unidades geradoras de energia mais eficientes encontra limitações, impostas pelos materiais disponíveis. Para componentes operando em altas temperaturas, os revestimentos têm um papel importante nesse desenvolvimento, sendo utilizados para restringir a degradação a partir da superfície ou isolar termicamente o material do ambiente quente. Como a vida útil dos componentes estruturais é frequentemente controlada pela degradação da superfície, melhorias significantes nos custos e no desempenho são obtidas com a aplicação de revestimentos. A degradação da superfície acontece através da corrosão, oxidação e/ou erosão por partículas sólidas. Em combinação com outros processos de degradação sub superficiais, esses fatores levam a uma falha prematura do componente. Um exemplo de corrosão é ilustrado na **Figura 1**, que apresenta uma pá de turbina a gás não revestida e outra com revestimento de alumineto. Ambas as pás foram removidas e inspecionadas após 2500 horas de voo em ambiente marítimo a baixa altitude [1]. Percebe-se claramente que a pá revestida não apresenta sinais de degradação, gerando um aumento na vida útil do componente.



**Figura 1** - Ilustração do efeito de corrosão em uma pá de turbina sem revestimento (a) e com revestimento (b) após 2500 horas de voo em ambiente marítimo a baixa altitude. Fonte: [1]

Várias técnicas para aplicar os revestimentos são atualmente disponíveis, incluindo deposição por vapor químico, plasma, feixe de elétrons, *pack cementation*, entre outros. Entretanto, a técnica de *pack cementation*, utilizada neste trabalho, permite o revestimento de partes com geometria complexa a baixos custos [2], promovendo a formação de camadas de óxidos protetores, como o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que aumenta a resistência à corrosão e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que aumenta a resistência à oxidação.

Componentes que trabalham em altas temperaturas, onde os revestimentos têm grande importância, são turbinas a vapor, trocadores de calor, caldeiras supercríticas, super aquecedores, turbinas a gás aeronáuticas, turbinas a gás industriais e motores a diesel. A temperatura de trabalho nesses componentes varia de  $620^\circ\text{C}$  a  $1500^\circ\text{C}$ , o que exige materiais estruturais com alta resistência à fluência, oxidação e corrosão [1]. Revestimentos por difusão são muito utilizados para promover a proteção necessária a esses componentes e os mais utilizados são aqueles a base de alumínio (aluminização), cromo (cromatização) e silício (siliconização) [3].

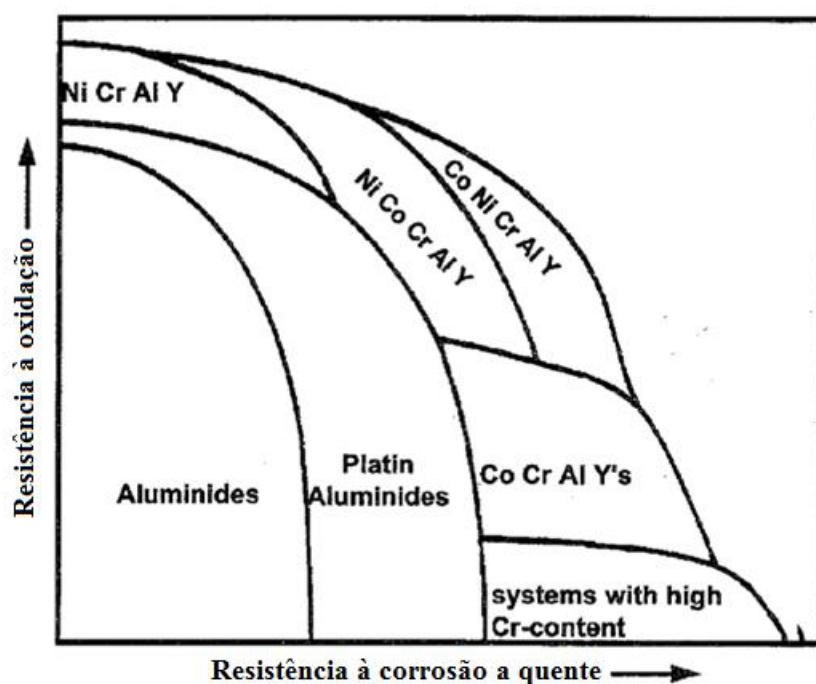
Quando se objetiva um revestimento aluminizado e cromatizado, o processo de cementação em caixa (*pack cementation*) é feito em dois passos. No primeiro passo utiliza-se uma *pack* mistura para que seja feita a cromatização; em seguida, no segundo passo, utiliza-se a *pack* mistura que possibilita a aluminização [4]. Essa ordem não é fixa, podendo-se fazer primeiro a aluminização e em seguida a cromatização [5]. Entretanto, seria técnica e economicamente mais eficiente se o alumínio e o cromo fossem depositados simultaneamente em um passo único; então, estudos buscam viabilizar essa deposição simultânea de Cr e Al e a formação das camadas de óxido de alumínio e óxido de cromo.

A codeposição de Cr e Al em um único passo é um processo complexo que depende não só da distribuição das pressões de vapor dos haletos de Al e Cr dentro da *pack* mistura a altas temperaturas, mas também do processo de difusão no estado sólido entre os elementos depositados e o substrato [5].

Para a viabilização de qualquer procedimento, é de grande relevância entender a interação entre as camadas de óxido formadas e a interação destas com o substrato. Assim, neste trabalho será estudada a interação entre os elementos e compostos formados nas camadas do revestimento e destes com o substrato, além do comportamento desses revestimentos quando expostos à uma temperatura elevada.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Revestimentos de componentes que operam em altas temperaturas têm um papel muito importante no seu desempenho e vida útil. Esses revestimentos são utilizados para reduzir a taxa de degradação superficial do componente, decorrente de fenômenos de desgaste e/ou corrosão ou isolar termicamente o material do ambiente quente. Como exemplo, podemos citar as turbinas a vapor, os trocadores de calor, as caldeiras, as turbinas a gás aeronáuticas e industriais e os motores a diesel. A **Figura 2** mostra como os revestimentos podem ser selecionados com base na sua resistência à oxidação e à corrosão a quente. Os revestimentos com alto teor de alumínio apresentam uma elevada resistência à oxidação e os revestimentos com alto teor de cromo apresentam elevada resistência à corrosão a quente.



**Figura 2** - Resistência à oxidação e à corrosão dos diferentes tipos de revestimentos. Fonte: [1]

Superligas, em particular as superligas a base de níquel, representam uma classe de materiais metálicos que são geralmente utilizados nas partes mais quentes dos motores de turbinas, devido a suas excelentes propriedades em altas temperaturas [1]. Com matriz austenítica de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC,) exibem grande resistência mecânica, resistência à fadiga, oxidação, fluência e corrosão a

quente. A grande solubilidade dos elementos de liga na matriz austenítica e a capacidade de controle da precipitação de fases intermetálicas, em particular a gama linha ( $\gamma'$ ) -  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ , conferem alta resistência mecânica mesmo em temperaturas elevadas. Para o endurecimento destas ligas contribuem também a formação de carbeto e a dissolução de elementos de liga na matriz (endurecimento por solução sólida) [6, 7, 8].

Para as superligas a base de níquel, o alumínio é o elemento mais comumente depositado, visando a formação de um filme de óxido estável (alumina). Em alguns casos, a inclusão de cromo ou silício na camada de revestimento pode ser desejável para aumentar a resistência à corrosão a altas temperaturas. Em elevadas temperaturas, o alumínio no revestimento oxida preferencialmente para formar uma fina e densa camada de alumina que age como uma barreira de difusão e conseqüentemente diminui as taxas de oxidação do substrato [9].

Estas ligas não são sujeitas a transformações martensíticas mas podem ser submetidas a tratamentos de solubilização e envelhecimento. Podem ainda ser trabalhadas a frio, a morno e a quente [10].

## 2.1 DIFUSÃO EM CAIXA (PACK CEMENTATION)

*Pack cementation* é uma técnica de revestimento econômica e versátil, que consiste em um tratamento termoquímico que visa o enriquecimento superficial com elementos formadores de óxidos estáveis (como o cromo e o alumínio) na temperatura de trabalho, através da sua difusão na superfície de metais para protegê-los da oxidação e corrosão à alta temperatura [5,9]. Para superligas a base de Ni, o Al é o elemento mais comumente depositado por esse método, para formar revestimentos constituídos de um filme de óxidos e uma camada de alumineto de níquel, mas a inclusão de elementos como Cr e Si é desejável para aumentar a resistência à corrosão a altas temperaturas [9].

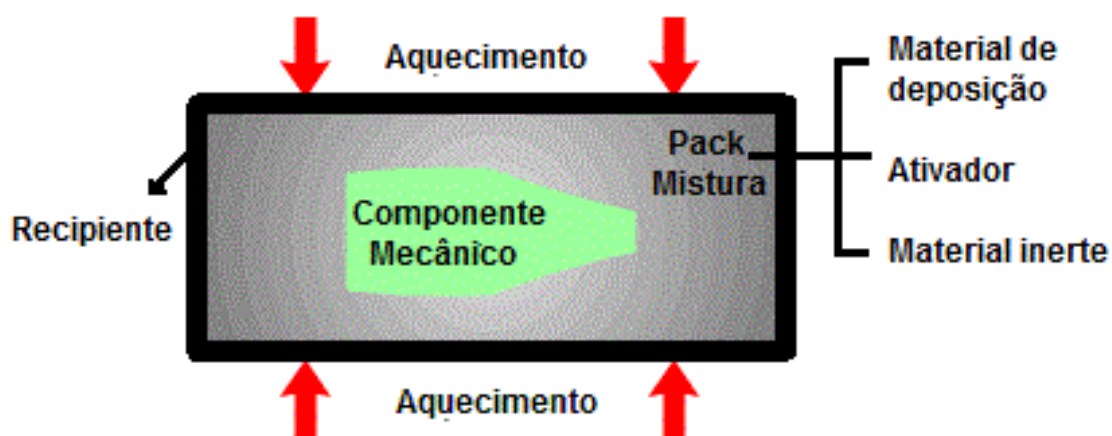
Na técnica de difusão por *pack cementation*, os substratos a serem revestidos são colocados em um recipiente vedado ou semi vedado junto com a *pack* mistura, que consiste em:

1. A espécie a ser difundida (isto é, um pó do elemento ou elementos a serem depositados na superfície dos componentes, tal como cromo e/ou alumínio);
2. Um haleto de sal ativador (por exemplo,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , etc.);



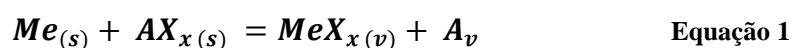
- Um material inerte (por exemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ ) que mantém a temperatura do conjunto durante o tratamento.

A espécie a ser difundida, o ativador e o material inerte são misturados, e as partes a serem revestidas, devidamente limpas, são imersas ou colocadas sobre essa mistura. Depois de vedada a caixa, esta é aquecida a uma temperatura elevada (tipicamente no intervalo  $700^\circ\text{C} - 1150^\circ\text{C}$ ), enquanto protegida por uma atmosfera de gás inerte ou redutor. A temperatura e o tempo de exposição são controlados, de acordo com as características desejadas do revestimento. Na temperatura de processamento, a espécie a ser difundida reage com o ativador para produzir haletos voláteis do metal que difundem através da fase gasosa do *pack* e se depositam no substrato [9,11]. A **Figura 3** ilustra esse procedimento.



**Figura 3** - Esquema representativo de um processo de *pack cementation*, mostrando o conjunto formado por recipiente, *pack* mistura e componente a ser revestido.

Em um processo de difusão em caixa, na temperatura de processamento, os elementos a serem depositados e os haletos de sal ativador reagem para formar haletos voláteis de metal, de acordo com a **Equação 1**:



Onde:

$\text{Me}$  é Cr ou Al;

$\text{A}$  é Na,  $\text{NH}_4$ , entre outros;

$\text{X}$  é F, Cl ou Br.

Várias espécies de vapor são formadas para cada elemento, por exemplo,  $AlX$ ,  $AlX_2$ ,  $AlX_3$  ou  $CrX$ ,  $CrX_2$  e  $CrX_3$ . Os elementos são depositados na superfície da amostra por uma fase vapor e então interdifundem com o substrato [12].

O revestimento é formado por reações de redução dos vapores de haletos metálicos na superfície do substrato e então por difusão no estado sólido entre os elementos depositados e o substrato. Por esse motivo, os revestimentos produzidos por *pack cementation* também são chamados de revestimentos por difusão.

As pressões parciais dos vapores de haletos formados dentro da caixa de cementação dependem da composição da *pack* mistura e da temperatura de processamento e têm um papel importante na determinação do processo de crescimento do revestimento [9].

As temperaturas utilizadas no processo dependem dos materiais utilizados (do coeficiente de difusão dos elementos na matriz) e das características desejadas. Em geral, a temperatura controla a taxa de deposição e a espessura da camada de óxido [3].

As características do revestimento formado por *pack cementation* (espessura, número de fases, morfologia, dureza e outras propriedades) dependem das condições de processamento adotadas, como temperatura e tempo de exposição, pressão e constituição da *pack* mistura [13,14].

O processo de *pack cementation* recebe um nome específico, dependendo do elemento a ser depositado. Por exemplo, quando a espécie difundida é o Al, o processo passa a se chamar aluminização, quando é cromo, cromatização.

## 2.2 ALUMINIZAÇÃO

A aluminização é aplicada em aços e superligas, mais comumente superligas de níquel, para melhorar a resistência a oxidação a alta temperatura (acima de 1100°C) [4]. Este tratamento se faz necessário para produzir um filme de alumina de boa aderência, baixa taxa de crescimento, sendo a alumina alfa a forma alotrópica mais estável.

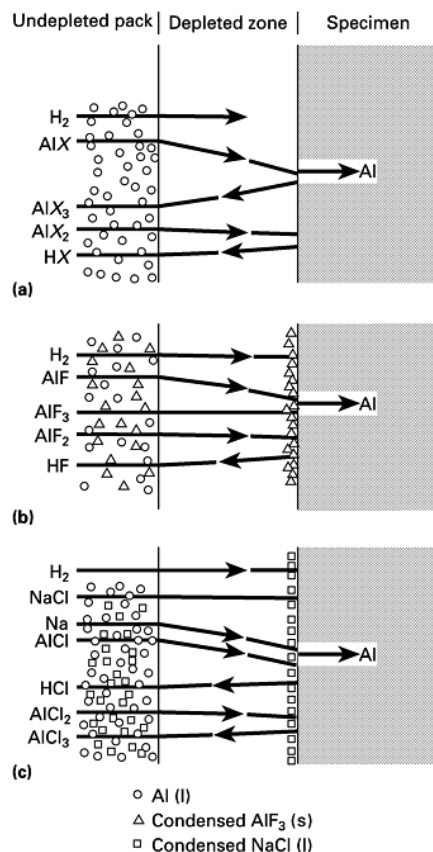
O tratamento de aluminização surge como alternativa eficaz a adição de Al na forma de elemento de liga nas superligas de Ni em quantidade suficiente para garantir a formação do filme de alumina estável, uma vez que este elemento em grandes quantidades é prejudicial para as propriedades estruturais das ligas de Ni, podendo causar perda de resistência à fluência e fragilidade [7].

Existem dois procedimentos de aluminização, um conhecido como alta temperatura baixa atividade (sigla em inglês HTLA) e o outro como baixa temperatura alta atividade (sigla em inglês LTHA). A diferença entre os dois tipos depende da temperatura de aluminização e a atividade da mistura utilizada [15].

A formação do revestimento aluminizado pode ocorrer por difusão *outward* do Ni, ou pode ocorrer a difusão *inward* do Al, para formar uma camada de aluminetos de níquel [16]. *Outward* e *inward* são os sentidos em que a difusão ocorre e dependem dos parâmetros de processamento, como por exemplo, temperatura. Na difusão *outward* a movimentação dos átomos de Ni ocorre na direção da superfície, com formação predominante de  $\beta$ -NiAl. Em oposição, na difusão *inward*, o movimento dos átomos de Al ocorre na direção do substrato, formando  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> [17].

Alguns cuidados devem ser tomados para garantir a eficiência do processamento: em estruturas pouco espessas a difusão *outward* deve ser evitada, pois a retirada de elementos de liga para formação da camada protetora pode comprometer as propriedades estruturais. Na difusão *inward*, é preciso controlar a profundidade de difusão garantindo uma reserva de Al adequada para recuperação da camada de óxido e evitando que elevados teores de Al possam comprometer as propriedades estruturais da liga de Ni. Neste procedimento procura-se a formação de uma camada de intermetálicos que atua como barreira evitando difusão em profundidades excessivas do Al e em simultâneo garantindo sua reserva [16].

O revestimento por difusão do alumínio é mais comum, pois tem boa aderência e o oxigênio tem baixa difusividade na alumina. Os revestimentos por difusão podem ser aplicados usando-se técnicas como *pack cementation*, *slurry-fusion* (processo similar à *pack cementation*, mas ao invés do pó, as amostras são envolvidas numa pasta formada pelos elementos a serem difundidos) e *chemical vapor deposition* (CVD) (o substrato é exposto a um ou mais precursores voláteis que reagem e/ou se decompõe na superfície do substrato para produzir o revestimento desejado) [1]. Uma representação esquemática de como ocorre a difusão do alumínio em função do ativador é apresentada na **Figura 4**.



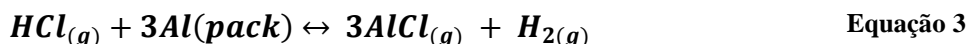
**Figura 4** – Diagrama esquemático do fluxo de difusão na *pack* aluminização ativado com (a)  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  ou  $\text{I}$ ), (b)  $\text{NH}_4\text{F}$  e (c)  $\text{NaCl}$ . Fonte: [3]

Se o ativador utilizado for  $\text{NH}_4\text{F}$  ou  $\text{NaCl}$ , forma-se uma fase condensada ( $\text{AlF}_3$  e  $\text{NaCl}$ , na sequência) na superfície da superliga, que age como um reservatório, cuja evaporação compensa eventuais vazamentos dos vapores de haletos para fora do recipiente, resultando em um processamento mais estável com o tempo. Essa fase aumenta a taxa de deposição do alumínio e faz com que o ativador seja transportado para a superfície do revestimento (figuras b e c).

O procedimento de aluminização consiste em duas etapas, o tratamento termoquímico de difusão e um estágio de pré-oxidação. No tratamento termoquímico de difusão em caixa, ocorre o processamento da superfície inserindo a peça a ser processada junto com a *pack* mistura, em um cadinho ou caixa, em forno com atmosfera não oxidante, a uma temperatura pré-estabelecida, no qual há a deposição e difusão no estado sólido do Al para formação da camada de aluminetos. A pré-oxidação é aplicada para se obter o filme estável e protetor de  $\alpha$ -alumina. A peça após tratamento em caixa é

colocada em forno com atmosfera oxidante em temperaturas entre 1050° e 1150°C, tipicamente por período entre 1 e 2h [3].

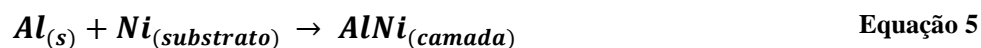
Considerando uma mistura com ativador do tipo  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , o pó de Al reage com o cloreto de amônio se decompõe imediatamente para formar cloreto de alumínio que difunde dentro da caixa para a superfície da amostra para gerar o revestimento [13,18]. A **Equação 2** mostra a decomposição do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e a **Equação 3** a formação do  $\text{AlCl}$ .



Enquanto o Al é conduzido até a superfície por um processo na fase vapor, sua difusão para o interior da superfície é um processo no estado sólido [18]. O Al é transportado principalmente pela difusão da espécie  $\text{AlX}_{(g)}$ , na superfície do revestimento conforme a reação (**Equação 4**):



O  $\text{Al}_{(s)}$  difunde para o interior do substrato enquanto o  $\text{AlX}_{3(g)}$  reage novamente com o Al na mistura para realimentar a reação e formar novamente  $\text{AlX}_{(g)}$ . A **Equação 5** mostra a formação do NiAl no substrato.



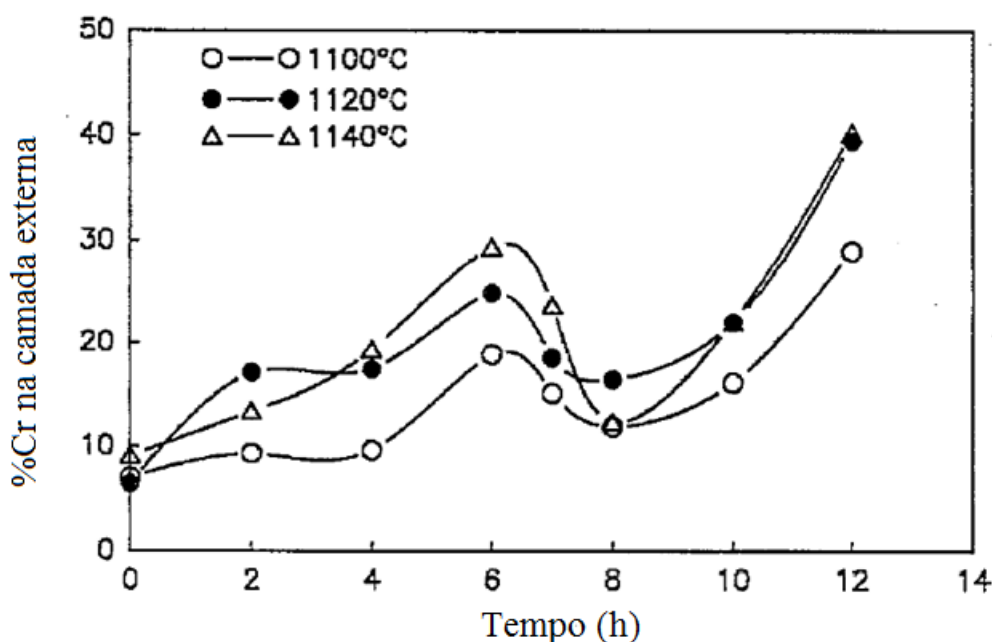
### 2.3 CROMATIZAÇÃO

A aluminização confere elevada resistência à oxidação em particular em temperaturas acima de 1100°C, mas, quando é necessária resistência à corrosão a quente, a alumina apresenta limitações e submete-se o componente a um tratamento de cromatização visando a formação de cromia, que é estável em temperaturas de até ~1000°C. Uma distribuição de cromo, com alta concentração próximo à superfície e baixa concentração próximo ao substrato, pode permitir que se mantenha simultaneamente uma boa resistência à oxidação em altas temperaturas na superfície e evitar a formação de fases sigma frágeis no substrato, que são geralmente favorecidas

pelas altas concentrações de cromo e interferem nas propriedades mecânicas do material [19].

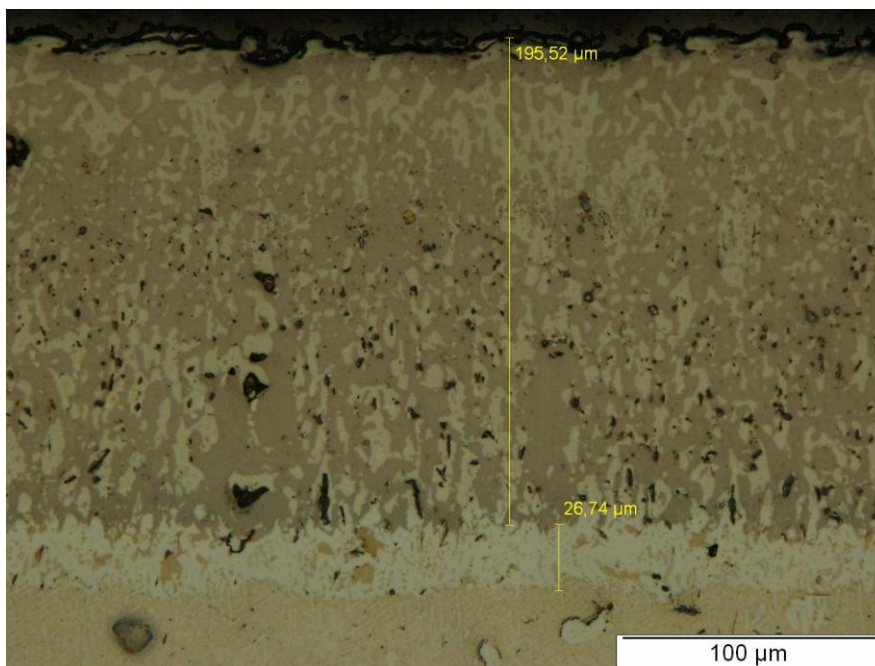
O processo de cromatização é muito semelhante ao processo de aluminização, e tem por objetivo a difusão de Cr para formação de uma camada de óxido de cromo na superfície do material base, seguindo-se uma sequência de etapas similar às descritas para o tratamento de aluminização. O que difere de um processo para outro é que, na aluminização, é feita uma pré-oxidação em forno que não acontece na cromatização.

A **Figura 5** mostra a porcentagem de Cr presente em um revestimento cromo-aluminizado obtido por *pack cementation* em liga René 80H (59,5% Ni, 14% Cr, 9,5% Co, 5% Ti, 4% W, 4% Mo, 3% Al, 0,8% Hf, 0,2% C).



**Figura 5** - Porcentagem de Cr dependente do tempo de processamento, presente em um revestimento cromo-aluminizado com 4%NaCl e 2%NH<sub>4</sub>Cl. Fonte: [51]

Se características de resistência à oxidação em temperaturas acima de 1100°C e resistência à corrosão a quente são requeridas, o material deve ser cromatizado e aluminizado, isto é, deve ser processado de forma a apresentar na superfície camadas de óxido de alumínio (alumina) e óxido de cromo (crômia) [3]. A **Figura 6** mostra um revestimento aluminizado e cromatizado, evidenciando a microestrutura das camadas.



**Figura 6** – Microestruturas da camada aluminizada (camada superior – 195,52 μm) e cromatizada (camada inferior – 26,74 μm) codepositadas pelo processo de *pack cementation*. Fonte: autoria própria

## 2.4. FORMAÇÃO DOS ÓXIDOS

### 2.4.1 Diagrama de Ellingham

A formação de óxidos, a partir da oxidação dos precursores metálicos e sua termodinâmica associada são tópicos importantes para compreensão da cinética da oxidação. A **Equação 6** abaixo representa a reação de equilíbrio entre um metal puro  $M$  e seu óxido puro,  $MO$ , e o oxigênio  $O_2$ :



A variação da energia livre de Gibbs (**Equação 7**) determina se um processo é ( $\Delta G < 0$ ) ou não ( $\Delta G > 0$ ) espontâneo, e pode ser escrita em termos de variação de entalpia e entropia:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

$\Delta H$  é a variação de entalpia do sistema;

$T$  é a temperatura absoluta;

$\Delta S$  é a variação de entropia do sistema.

Quando  $\Delta G = 0$  o sistema está em equilíbrio. A variação da energia livre de Gibbs padrão (**Equação 8**), quando todas as espécies são presentes em seu estado padrão, para essa reação é dada pela diferença entre a energia livre dos produtos e dos reagentes e pode ser relacionada à pressão parcial das espécies gasosas:

$$\Delta G^0 = 2G^0_{MO(s)} - G^0_{O_2(g)} - 2G^0_{M(s)} = -RT \ln P_{O_2}^{-1} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

$P_{O_2}$  é a pressão parcial do oxigênio;

$R$  é a constante dos gases;

$T$  é a temperatura absoluta.

A uma temperatura fixa, o equilíbrio da reação ocorre em um único valor de pressão parcial do oxigênio, que será chamado  $P_{O_{2,eqT}}$ . Quando a pressão parcial do oxigênio em um sistema fechado metal-óxido-oxigênio é maior que  $P_{O_{2,eqT}}$ , a oxidação espontânea do metal vai ocorrer, consumindo oxigênio e diminuindo a pressão parcial do oxigênio na fase gasosa. Quando a pressão do oxigênio diminuir até o valor de  $P_{O_{2,eqT}}$ , a oxidação para e o equilíbrio é restabelecido. Da mesma forma, se a pressão parcial do oxigênio em um recipiente fechado for menor que  $P_{O_{2,eqT}}$ , a redução espontânea do óxido ocorrerá até que  $P_{O_{2,eqT}}$  seja atingida.

Ellingham relacionou as variações experimentais de  $\Delta G^0$  com a temperatura de uma série de metais, e descobriu que uma aproximação linear podia ser aplicada quando não havia mudança de estado (**Equação 9**). Então, analogamente à **Equação 7**, a variação da energia livre de Gibbs padrão para oxidação de metais pode ser expressa da seguinte forma:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

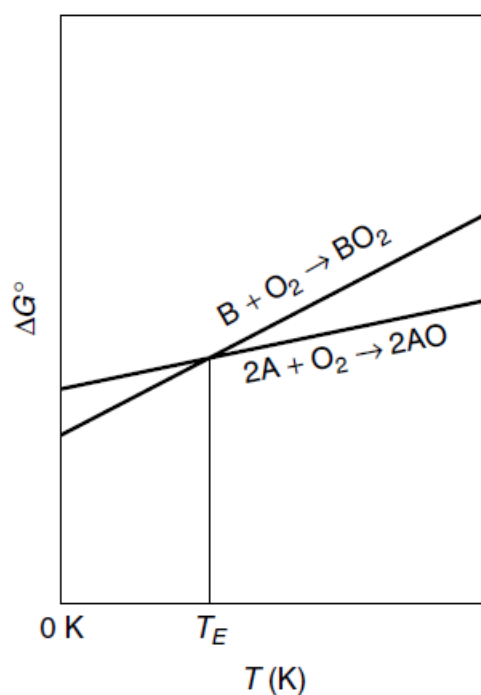


$\Delta H^0$  é a variação de entalpia do sistema;

$T$  é a temperatura absoluta;

$\Delta S^0$  é a variação de entropia do sistema.

Os diagramas de Ellingham podem ser traçados para qualquer combinação metal-óxido. Quando plotadas juntas, a representação gráfica da energia livre *versus* temperatura produz um método útil para avaliar a afinidade relativa do oxigênio com os metais (**Figura 7**). Sejam as **Equações 10 e 11** duas reações de oxidação gerais para as quais as linhas de Ellingham se interceptam:

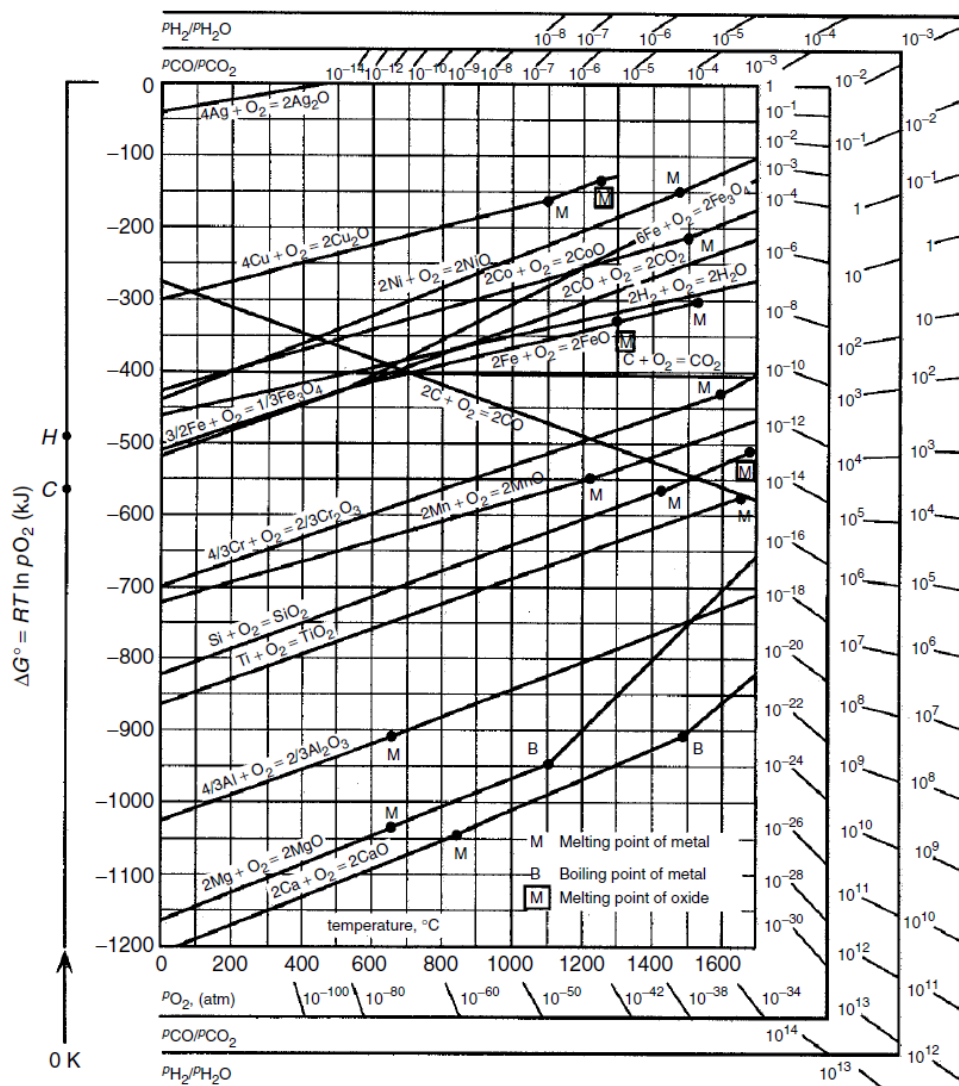


**Figura 7** - Diagrama de Ellingham para duas reações de oxidação hipotéticas. Fonte: [13]

As duas linhas do diagrama se interceptam em uma temperatura  $T_E$ .  $BO_2$  e  $2AO$  são os óxidos formados e, em temperaturas menores que  $T_E$ ,  $BO_2$  é estável com respeito a  $AO$ . Em temperaturas acima de  $T_E$ ,  $AO$  é estável. Em  $T_E$ ,  $AO$  e  $BO_2$  estão em equilíbrio [13].

*Diagrama de Ellingham-Richardson*

Para evitar o cálculo de  $P_{O_{2,eqT}}$  para todas as reações de oxidação, Richardson adicionou uma escala nas margens direita e inferior do diagrama de Ellingham. O valor de  $P_{O_{2,eqT}}$  para qualquer reação de equilíbrio pode ser lido no gráfico como o valor na escala que é colinear com os pontos  $\Delta G^0 = 0$ ,  $T = 0$  e  $\Delta G^0_T$ ,  $T = T'$ , onde  $T'$  é a temperatura a ser lida no gráfico. O diagrama de Ellingham-Richardson é mostrado na **Figura 8** [13].



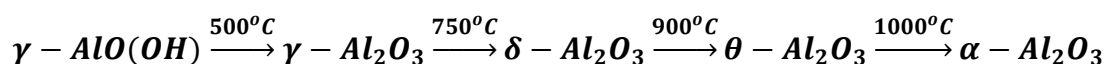
**Figura 8** - Diagrama de Ellingham-Richardson para alguns óxidos. Fonte: [13]

### 2.4.2 Óxido de Alumínio

O óxido de alumínio é provavelmente o mais estudado dentre os materiais utilizados para revestimentos, pois apresenta excelentes propriedades mecânicas, como resistência à oxidação em temperaturas elevadas e boa aderência à superfície do componente que foi revestido. A única forma termodinamicamente estável é a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  que, por causa de sua grande estabilidade e também devido à baixa taxa de crescimento (já que a difusão de cátions e do oxigênio é muito baixa) e grande capacidade protetora, é a fase mais desejável [20]. A alumina apresenta, além dessa sua forma estável, diversas fases metaestáveis que podem sofrer várias transformações até formar  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As mais conhecidas são  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e apresentam densidades menores e maior taxa de crescimento. As fases metaestáveis se formam quando os elementos se arranjam em estruturas cristalinas diferentes, ou seja, podem ter uma mesma fórmula química mas com estruturas tridimensionais diferenciadas.

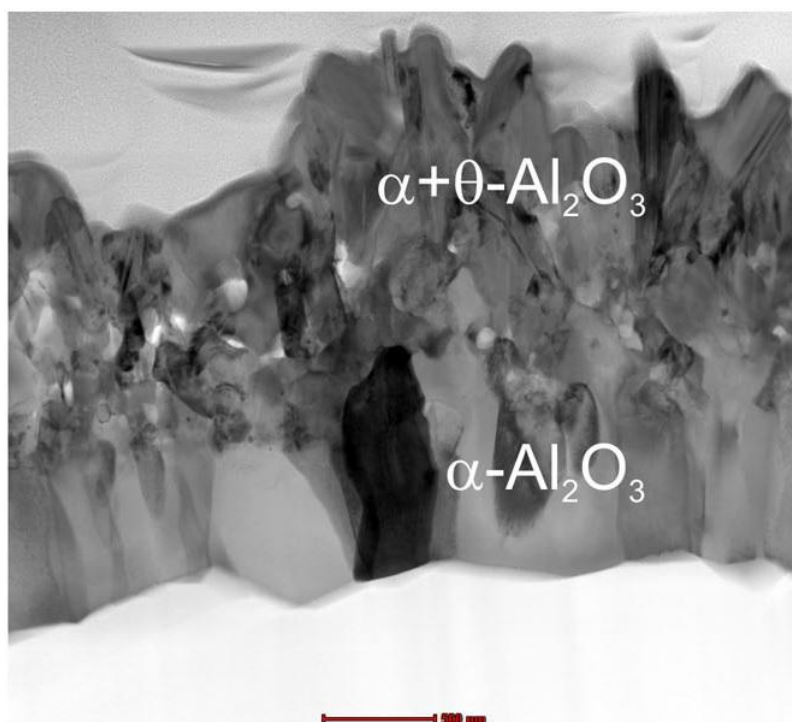
Essas fases metaestáveis da alumina aparecem quando o material não consegue se transformar para a fase alfa e alteram a morfologia do revestimento. Por exemplo, a fase metaestável  $\theta$  da alumina leva a ganhos rápidos de massa e ocorre durante a oxidação inicial do material. Se houver mais tempo de exposição à alta temperatura, a  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se transforma em  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15]. Enquanto as fases metaestáveis da alumina crescem basicamente por difusão *outward* de cátions  $\text{Al}^{3+}$ , o crescimento da  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  é governado pela difusão *inward* de  $\text{O}^{2-}$ , com uma contribuição pequena da difusão *outward* de  $\text{Al}^{3+}$  [21].

A formação da fase  $\alpha$  pode também ser acelerada através da adição de alguns elementos de liga, como o Cr, que promove sua formação em temperaturas menores [22]. Dependendo de aspectos como temperatura, pressão e presença de outros elementos, pode-se favorecer a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na forma de fases metaestáveis menos protetoras. A formação da alumina em função da temperatura é mostrada a seguir:



Estudos recentes [21] mostraram que amostras de uma superliga de Ni (62,83% Ni; 7,3% Co; 7,3% Cr; 6,5% Ta; 6,14% Al; 4,91% W; 2,88% Re; 1,5% Mo; 0,4% S;

0,15 Hf; 0,06% C; 0,02% Y; 0,01% Zr), quando oxidadas em O<sub>2</sub> seco por 100h a 1100°C, apresentaram uma camada de óxidos cuja microestrutura indicava a presença de  $\theta$  e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como mostra a **Figura 9**. Uma análise de EDS revelou que a zona mais externa, que consiste de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e alguns grãos transformados em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contém cerca de 0,3% Cr. A região mais interna da camada de óxidos consiste de uma estrutura colunar densa de grãos  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que nuclearam entre os grãos transformados (de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o substrato, provavelmente por difusão *inward* de O<sup>2-</sup>.



**Figura 9** - Microestrutura da seção transversal da camada de óxidos formada sobre superliga de Ni durante oxidação isotérmica a 1100°C por 100h. Fonte: [21]

Alguns elementos contribuem para a formação de  $\alpha$ -Alumina, como o Cr e o Fe, que são usados para estabilizar essa forma estável do óxido. Adicionar cromo às ligas binárias de Ni-Al facilita a formação da camada de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, promovendo sua nucleação, por meio da formação da camada do óxido de cromo, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, já que a cromia e a alumina são isotípicos. A presença de Cr em ligas formadoras de alumina reduz a percentagem de Al necessária para desenvolver e manter um filme protetor contínuo de  $\alpha$ -Alumina, agindo assim como um impulsionador e prevenindo a oxidação interna do Al [23].

Além de fases metaestáveis da Alumina ( $\theta$ ,  $\delta$  e  $\gamma$ ), também podem se formar óxidos transientes no revestimento de superligas de Ni, como o monóxido NiO, e óxidos complexos do tipo espinélio ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ). A formação destes óxidos também é indesejável, pois a elevada quantidade de defeitos na estrutura deste tipo de óxido torna a taxa de oxidação maior do que quando há somente  $\alpha$ -Alumina e, consequentemente, diminui a eficiência contra a oxidação [24].

#### 2.4.3 Óxido de Cromo

A reação do Cr com o oxigênio tem sido alvo de muitos estudos. A oxidação do cromo a alta temperatura (900-1200°C) ocorre através de uma migração simultânea de cátions e ânions através da camada de óxido de Cr estável e pode ocorrer a formação de novos óxidos dentro da camada de cromia, que é o único óxido sólido de Cr termodinamicamente estável. Contudo, tem sido reportado que CrO metaestável tem sido identificado na camada de óxido de cromo. Outro aspecto relevante é a volatilidade da cromia que, em oxidação a alta temperatura e alta  $p\text{O}_2$ , se transforma em CrO [25 - 30].

O cromo pode formar óxidos em vários estados diferentes de oxidação, pela formação de fases alotrópicas, onde a fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é estável sob condições normais e sob temperaturas elevadas, requeridas para a formação do óxido de cromo. O fenômeno de alotropia é definido pela capacidade de os mesmos elementos formarem compostos de fórmulas químicas diferentes. No caso do óxido de cromo, ele pode existir como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , CrO,  $\text{CrO}_3$ , entre outros [31].

O óxido de cromo é o que possui maior dureza dentre os óxidos, com baixo coeficiente de fricção e alta resistência ao desgaste e à corrosão. A sua microestrutura é alterada dependendo da pressão parcial do oxigênio na reação, podendo variar de amorfos (com baixa pressão de oxigênio) até policristalino (com alta pressão de oxigênio) [32].

A grande maioria dos estudos de formação da cromia relatam exposições a uma grande pressão parcial de oxigênio, como exposição ao ar, oxigênio ou mistura de oxigênio e gases nobres. Em várias aplicações técnicas, entretanto, os materiais são expostos a ambientes de serviço em que a pressão parcial de oxigênio é significativamente menor do que a mencionada nesses estudos, além de apresentarem

vários outros elementos, como grande quantidade de hidrogênio, o que acaba por contribuir para uma melhor adesão da camada do óxido, comparado à camada formada na exposição apenas ao oxigênio [33].

O crescimento da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é controlado por uma difusão em contra-corrente dos átomos de Cr e O, sendo a difusão *outward* de Cr mais significativa que a difusão *inward* do oxigênio pelos contornos de grão [34].

A quantidade de cromo presente na liga de Ni pode influenciar nas camadas de óxidos presentes no revestimento, de modo que, para que seja formada uma única camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , é necessário que se tenha uma porcentagem de cromo superior a 30%. Se a quantidade de cromo for inferior a 30%, é observada a formação de uma camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mais a formação de regiões de oxidação interna de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e se houver menos de 10% de cromo na liga, a cromia aparece apenas como precipitados internos a uma região de NiO. Como esse óxido cresce rapidamente, consome os precipitados de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e é formado  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  como segunda fase, reduzindo o fluxo total de Ni através da camada de óxido [20].

#### 2.4.4 Óxido de Níquel

Sob condições normais de temperatura e pressão, o mecanismo pelo qual a oxidação de níquel contendo baixa concentração de impurezas (0,002%) ocorre produz uma camada de óxido composto basicamente de NiO [20]. A formação da camada envolve a migração *outward* de níquel e migração *inward* do oxigênio [35]. A morfologia do óxido formado a 1000°C varia significativamente com a pureza do metal. Os estudos de oxidação de níquel de elevada pureza (0,002%) a alta temperatura têm mostrado constantes de velocidade parabólica que são reprodutíveis [20,35].

As camadas de óxidos formadas acima de 1100°C consistem de grãos colunares que se estendem por toda a camada. Esses óxidos são essencialmente densos, exceto por alguma microporosidade na interface metal-óxido.

A morfologia do Ni oxidado varia de acordo com a temperatura de exposição. Em um regime de baixa temperatura, a estrutura da superfície apresenta grãos refinados, algumas vezes com a presença de plaquetas e *whiskers*. Se a temperatura varia entre 700 e 900°C, agulhas são geralmente observadas na superfície. Acima de 1000°C a morfologia do NiO é predominantemente composta de grãos facetados.

A estrutura de defeitos pontuais do NiO tem sido investigada com diferentes técnicas experimentais que incluem condutividade elétrica, termogravimetria, oxidação do Ni a altas temperaturas, entre outros. Dessas investigações, concluiu-se que o NiO tem vacâncias de Ni como defeitos predominantes.

A não estequiometria no NiO é baixa. Para exemplificar, a concentração de vacâncias de Ni a 1000°C em 1atm de oxigênio é da ordem de  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$ . A difusão nos contornos de grão do Ni depende da pressão de oxigênio. Medidas dessa dependência indicam que o transporte ocorre de acordo com o mecanismo de vacâncias. A auto-difusão do oxigênio no NiO é menor que a auto-difusão do Ni por mais de cinco ordens de magnitude, na faixa de 1100 a 1600°C [36].

## 2.5 ALUMINETOS DE NÍQUEL

Alumínio de níquel, NiAl, é um composto intermetálico que caracteriza um candidato ideal para ser utilizado em estruturas que operam a altas temperaturas. A adição de Cr no NiAl permite que haja um aumento na resistência a ambientes mais agressivos [37]. Em intermetálicos que exibem certa faixa de estabilidade em sua composição, um desvio da estequiometria pode ser realizado por defeitos pontuais (como antisítios e lacunas) que influenciam fortemente as propriedades do material. Em intermetálicos fortemente ordenados, como é o caso do  $\beta$ -NiAl o ordenamento irá reduzir significativamente os coeficientes de difusão, o que decorre das restrições nos movimentos atômicos. Intermetálicos não-estequiométricos podem ter coeficientes de difusão muito diferentes de compostos estequiométricos, pois esses desvios da estequiometria são acomodados através de defeitos pontuais constitucionais, que podem ser antisítios, em aluminetos de níquel ricos em Ni, ou vacâncias estruturais, em aluminetos de níquel ricos em Al [38,39].

A taxa de deposição e morfologia do revestimento de aluminetos em processos de difusão em caixa, depende da atividade do Al na caixa de cementação e dos parâmetros de processamento (tempo e temperatura), entretanto sob as mesmas condições de processamento, serão obtidos revestimentos de aluminetos com características diferentes (estrutura e a composição) em substratos diferentes [40,41]. A microestrutura e a composição de um revestimento difundido dependem da taxa que elementos de liga, tais como Cr, Mo e W, segregam no revestimento [41]. Por exemplo,

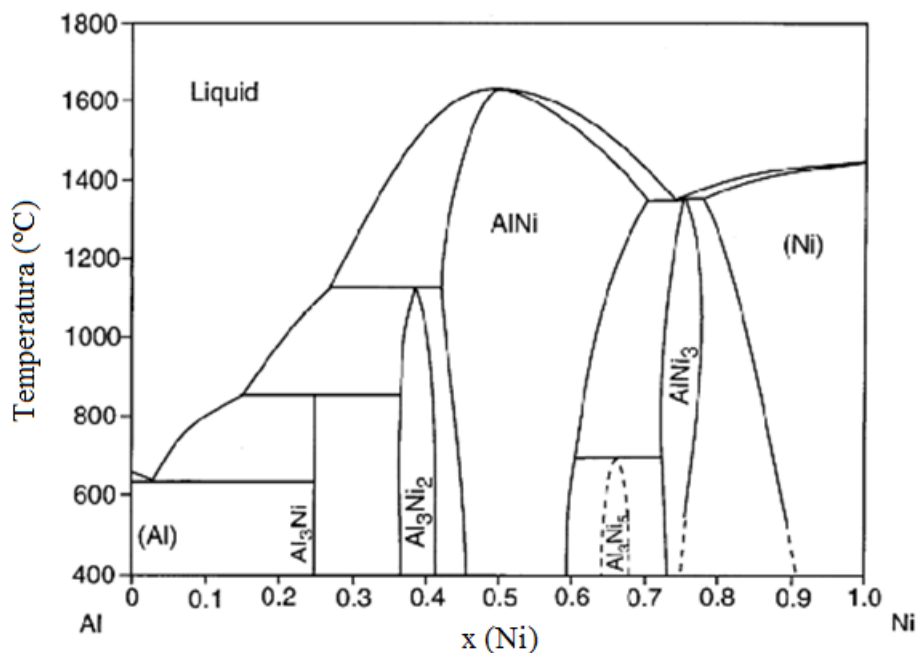
sob as mesmas condições, o revestimento de aluminetos é mais fino em ligas de Co do que em ligas de Ni, devido a menor difusividade do Al no Co. Sobre diferentes tipos de superligas de Ni, a composição do revestimento e as fases presentes irão depender da interdifusão entre os diferentes elementos depositados e os elementos presentes no substrato [40]. Isto demonstra a grande variabilidade de revestimentos que podem ser obtidos sob as mesmas condições de processamento e, portanto, a importância em se estudar a influência de diferentes materiais aluminizados.

Um problema que vem sendo discutido é o comportamento de difusão dos componentes do  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . A difusão do Al deveria ser muito menor do que a difusão do Ni nesse alumineto, pelo fato de que um átomo de Ni está ligado com 8 átomos de Ni e 4 átomos de Al, enquanto um átomo de Al está ligado exclusivamente a 12 átomos de Ni. A movimentação de um átomo de Al para um sítio próximo causaria desordem na estrutura. Mas, ao contrário do esperado, a difusão do Al e do Ni no  $\text{Ni}_3\text{Al}$  são similares, já que a presença de antisítios de Al permitem a movimentação do Al pela rede de Ni, bem como a movimentação do próprio Ni [42].

No sistema Ni-Al, em compostos ricos em Al ( $\text{NiAl}_3$  e  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ), as taxas de difusão são altas e nos compostos ricos em Ni ( $\text{NiAl}$  e  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) as taxas de difusão são bastante baixas [43].

$\text{Ni}_3\text{Al}$  é a fase  $\gamma'$  no sistema binário Ni-Al. Nesse alumineto, o parâmetro de rede aumenta constantemente com o aumento da concentração de Al. Em  $\text{NiAl}$ , o parâmetro de rede também aumenta linearmente com o teor de Al na faixa de composição rica em Ni, porém na composição estequiométrica faz uma curva acentuada de decréscimo. A inclinação negativa em composições ricas de Al indica que vacâncias são introduzidas em sub-rede de Ni ao invés de antisítios de átomos de Al. Este comportamento sugere que a entalpia de formação de uma vacância é extremamente baixa neste composto, e por isso sua concentração pode ser notavelmente elevada. Uma difusão não tão lenta em  $\text{NiAl}$ , apesar da estrutura ordenada, pode ser explicada pela elevada concentração de vacâncias, que são certamente os defeitos mediando a difusão [38]. A **Figura 10** mostra o diagrama de equilíbrio Ni - Al, onde podem ser vistos quais aluminetos serão formados de acordo com a temperatura do tratamento e a quantidade de Ni e Al na liga.





**Figura 10** - Diagrama de equilíbrio Ni-Al

## 2.6 RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE LIGAS E SUPERLIGAS

A oxidação de ligas depende das taxas às quais o transporte de ânions e cátions pode ocorrer através da rede cristalina ou ao longo dos contornos de grão no óxido. O comportamento de oxidação é caracterizado pela difusão *inward* de espécies de ambientes gasosos, sendo o oxigênio a espécie mais importante. A oxidação causa perda de ductilidade e afeta significativamente as propriedades mecânicas dos materiais metálicos. Os óxidos formados nas ligas a base de ferro, níquel e cobalto não são suficientemente protetivos em temperaturas acima de 500°C. Então, a essas ligas são adicionados cromo, alumínio ou silício via tratamento térmico superficial, para formar as camadas de óxidos mais protetivas de cromia, alumina e sílica. Essas camadas deveriam ser não-voláteis, estequiométricas para manter o baixo transporte iônico, sem tensões na temperatura de trabalho para reduzir a falha, aderentes, livre de defeitos como poros e trincas, homogêneas e o mais estáveis possível, para garantir uma boa barreira de difusão [44].

Defeitos pontuais, como os de Schottky (lacuna de um ânion e lacuna de um cátion) e Frenkel (lacuna de um cátion e um cátion intersticial) influenciam o mecanismo de difusão iônica para o crescimento do óxido em compostos estequiométricos e não estequiométricos neutros. Difusão também ocorre ao longo de

defeitos lineares e superficiais, que incluem contornos de grão, discordâncias, superfícies internas e externas. Como a difusão ao longo de defeitos lineares e superficiais é mais rápida do que na rede, são frequentemente chamados de caminhos de alta difusividade ou caminhos de fácil difusão [45].

A prevenção de vazios na interface liga-óxido e na estrutura das camadas diminui a taxa de oxidação e aumenta a aderência das camadas ao substrato. A adição de elementos reativos diminui a segregação de impurezas na interface liga-óxido, que prejudicam a aderência da camada. Sistemas de revestimentos metálicos e revestimentos de MCrAlY (M sendo Co ou Ni), com aditivos de elementos ativos (Si, Hf ou Y) exibem uma maior resistência à oxidação. Quando filmes densos são formados, o metal e o oxidante são separados e a reação ocorre somente através da difusão no estado sólido de reagentes através do filme de óxido [45].

Em ligas de Ni-Al, a adição de Cr resulta na formação de óxidos ricos em Cr durante a oxidação transiente, que reduz o fluxo e solubilidade do oxigênio na matriz de Ni, promovendo assim formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [20]. A oxidação das ligas de Ni-Cr-Al pode ser dividida em três grupos: no grupo 1, é formada uma camada externa de NiO, com camadas interiores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  quando as ligas contém pouco Cr e Al. No grupo 2 é formada uma camada externa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e uma camada interna de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , quando a liga contém alto teor de Cr mas baixo teor de Al. No grupo 3 é formada apenas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sem oxidação interna, se as ligas contém teor suficiente de Al [46].

Um estudo [46] analisou três ligas de Ni, com composições mostradas na **Tabela 1**, após serem oxidadas isotermicamente em ar, em temperaturas de 750 a 1000°C, por até 1000h. A maior parte dos óxidos que formaram as camadas externas das três ligas foram  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , com algum espinélio do tipo  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . NiO foi detectado ocasionalmente, como após 20h a 750°C. Como o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é mais estável que o NiO, esse óxido vai ser reduzido pelo Cr através da reação entre NiO e Cr.

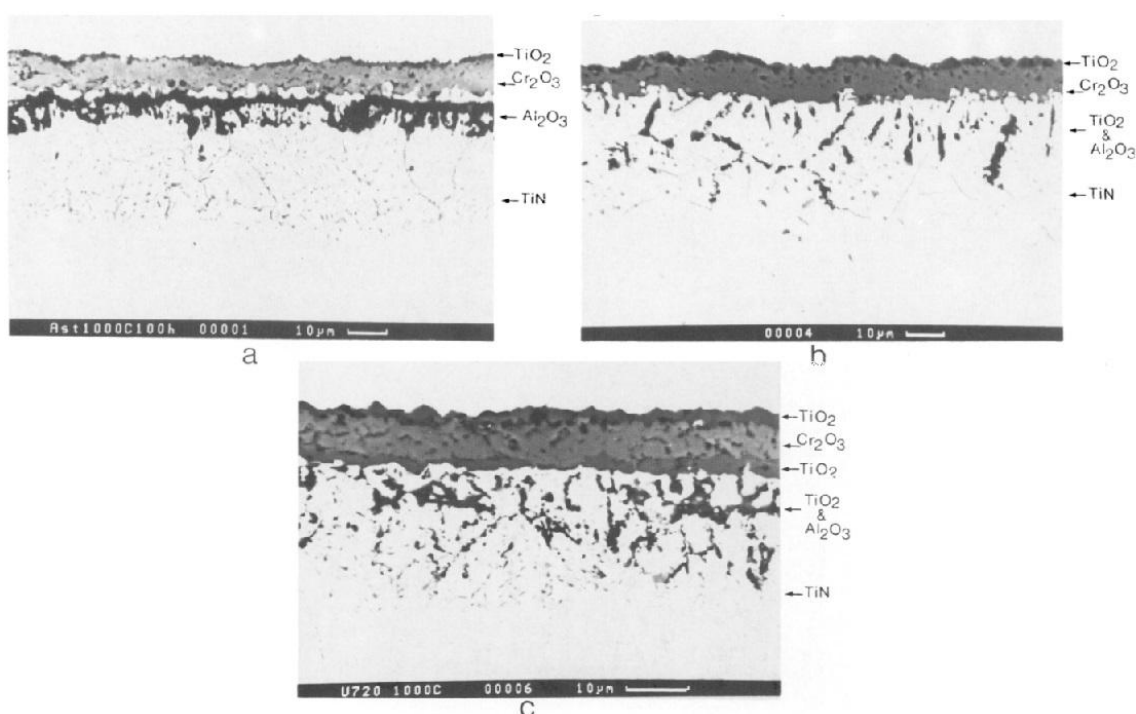
Na oxidação entre 900 e 1000°C, as três ligas apresentaram óxidos com morfologias similares, com a camada externa consistindo principalmente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , com pouca quantidade de óxidos transientes. A região interna apresentou uma mistura de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com a alumina formando-se mais fundo no substrato.

Além dos óxidos formados, precipitados de Ti em forma de agulha se formaram na região mais interna do revestimento. Análises realizadas num microscópio eletrônico

de transmissão indicaram esses precipitados como sendo TiN. A **Figura 11** mostra a seção transversal dos revestimentos obtidos nas três ligas, expostas a 1000°C por 100h.

**Tabela 1** - Composição da ligas oxidadas (%). Fonte: [46]

Alloy	Ni	Co	Cr	Mo	Ti	Al	C	B	Zr	W
Astroloy	Bal.	17.0	15.0	5.0	3.5	4.0	0.06	0.03		
Waspaloy	Bal.	13.5	19.5	4.0	3.0	1.4	0.06	0.0065	0.05	
Udimet 720	Bal.	15.0	18.0	3.0	5.0	2.5	0.02	0.035	0.04	1.25



**Figura 11** - Micrografia das seções transversais após exposição a 1000°C por 100h, (a) Astroloy, (b) Waspaloy, (c) Udimet 720. Fonte: [46]

A pressão parcial de oxigênio diminuiu ao longo do revestimento, da superfície externa até o substrato. Como o Ti e o Al são capazes de formar óxidos em menores pressões de oxigênio que o Cr,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se desenvolvem abaixo da camada externa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como óxidos internos. O TiN encontrado abaixo da camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é resultado de uma nitretação, que pode ocorrer quando o ambiente é redutor e a temperatura alta o suficiente. A formação da alumina é acompanhada de um aumento de volume e tensões residuais trativas, devido à formação da cromia na superfície mais

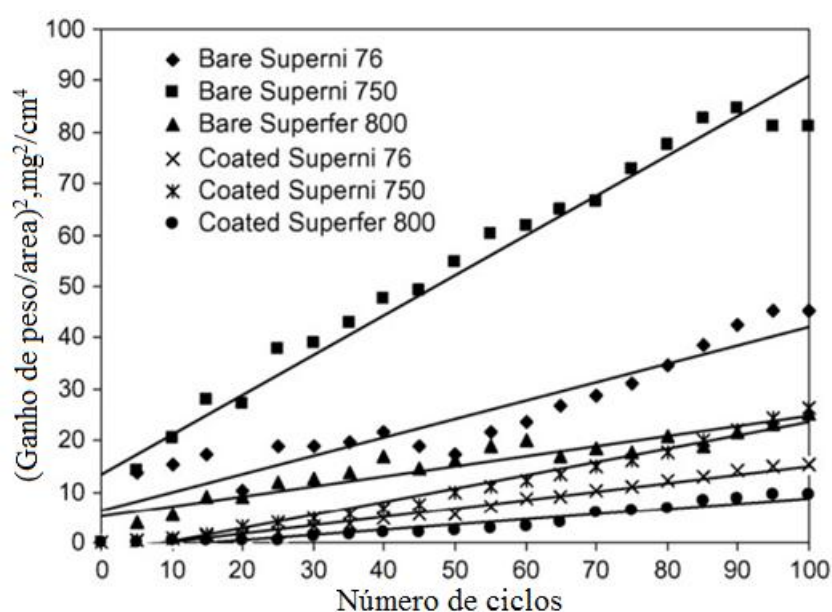
externa. Isso pode causar fissuras no revestimento e permitir que o nitrogênio do ar difunda através da camada até o substrato, para formar o TiN [46].

Em outro estudo de comportamento à oxidação [41], três ligas foram revestidas, de composições apresentadas na **Tabela 2**. O revestimento utilizado foi uma liga Ni-22,1Cr-10,4Al-1,01Y com 0,4% de CeO<sub>2</sub>. Submeteram-se, então, os espécimes com e sem revestimento a um processo de oxidação cíclica, em ar, a 900°C por 100 ciclos. Cada ciclo consistia em aquecer a liga por uma hora a 900°C e em seguida resfriá-la por 20 minutos a temperatura ambiente.

**Tabela 2** - Composição química das três superligas utilizadas no estudo. Fonte: [44]

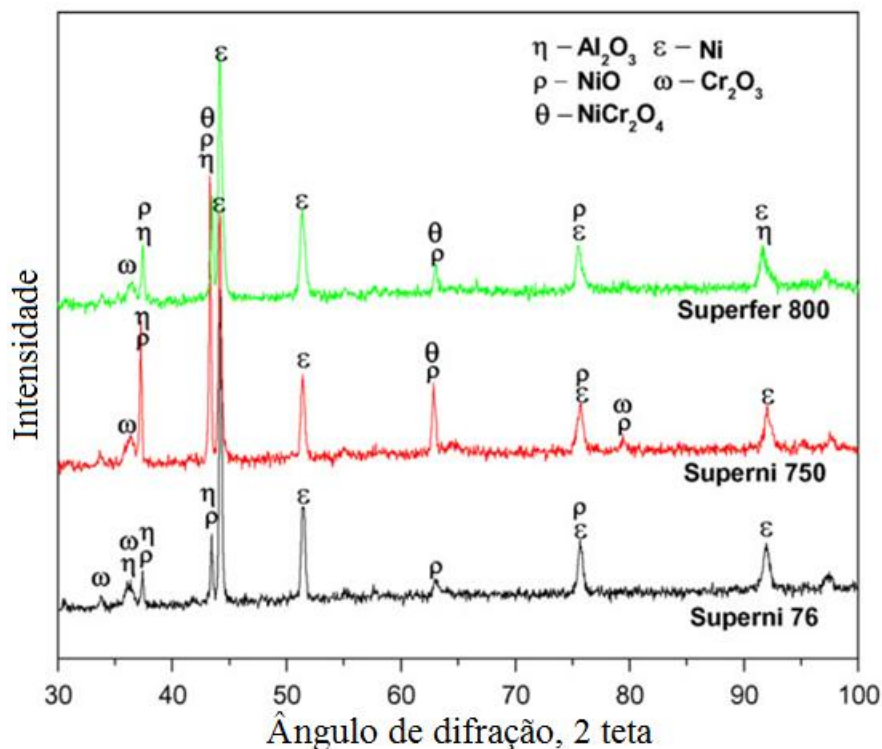
Midhani grade	Chemical composition (wt.%)												
	Fe	Ni	Cr	Ti	Al	Mo	Mn	Si	Co	W	P	C	S
Superni 76	19.69	Bal	21.49	–	–	9.05	0.29	0.39	1.61	0.6	0.005	0.086	0.002
Superni 750	7.32	Bal	15.28	2.37	0.59	–	0.06	0.07	0.05	–	–	0.07	0.004
Superfer 800	Bal	30.8	19.5	0.44	0.34	–	1.0	0.6	–	–	–	0.10	0.006

O ganho de massa por unidade de área *versus* o número de ciclos foi relacionado na **Figura 12** e mostra melhor desempenho das ligas revestidas.



**Figura 12** -  $(\text{ganho de massa/área})^2 \times \text{número de ciclos}$  das ligas com e sem revestimento. Fonte: [44]

As ligas revestidas foram submetidas a difração por raios x, que indicou a presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Ni, como pode ser visto na **Figura 13**.



**Figura 13** - Difratoograma de raios x para as ligas revestidas. Fonte: [44]

Óxidos de Fe, Mn e Ti também foram identificados em menores quantidades, originados da difusão desses elementos a partir do substrato [44].

O crescimento da camada de óxidos por difusão, primeiramente descrito por Wagner [47], prediz um comportamento parabólico para o crescimento da camada (**Equação 12**) e é ainda o modelo mais aceito para descrever o crescimento dos óxidos. Neste modelo, assume-se que há equilíbrio termodinâmico nas interfaces metal/óxido e óxido/gás, decorrente do gradiente entre a atividade do metal e atividade do óxido na camada de óxido, o que conseqüentemente irá induzir os íons de metal e oxigênio a migrarem através do óxido em direções opostas, como é mostrado na **Figura 14** [24].

$$X^2 = K.t$$

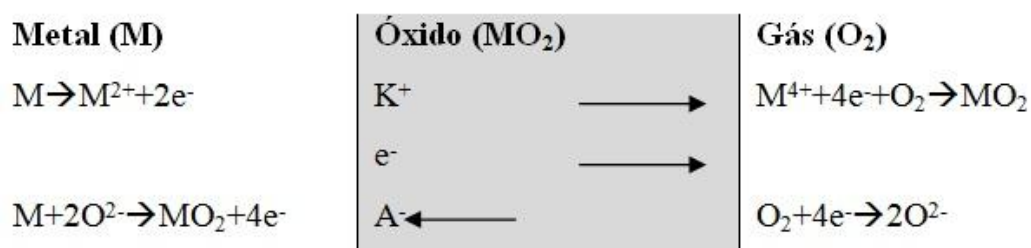
**Equação 12**

Onde:

**X** é a espessura do óxido;

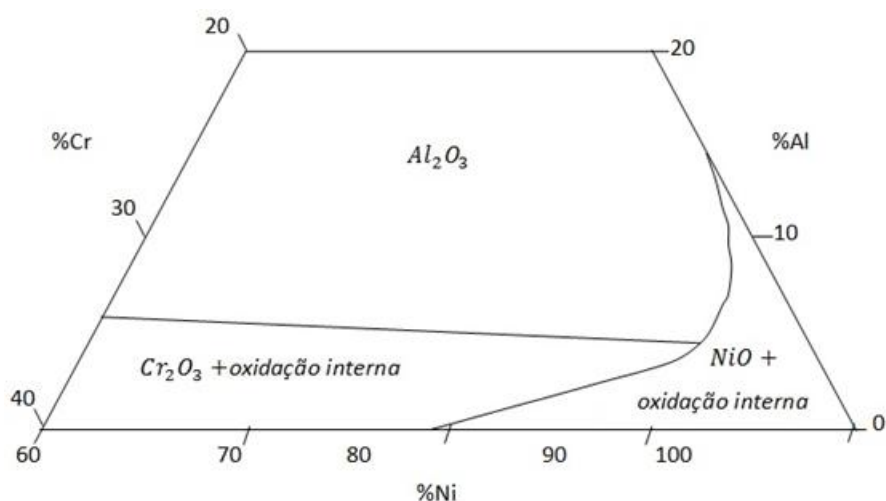
**t** é o tempo de exposição;

**K** é a constante parabólica.

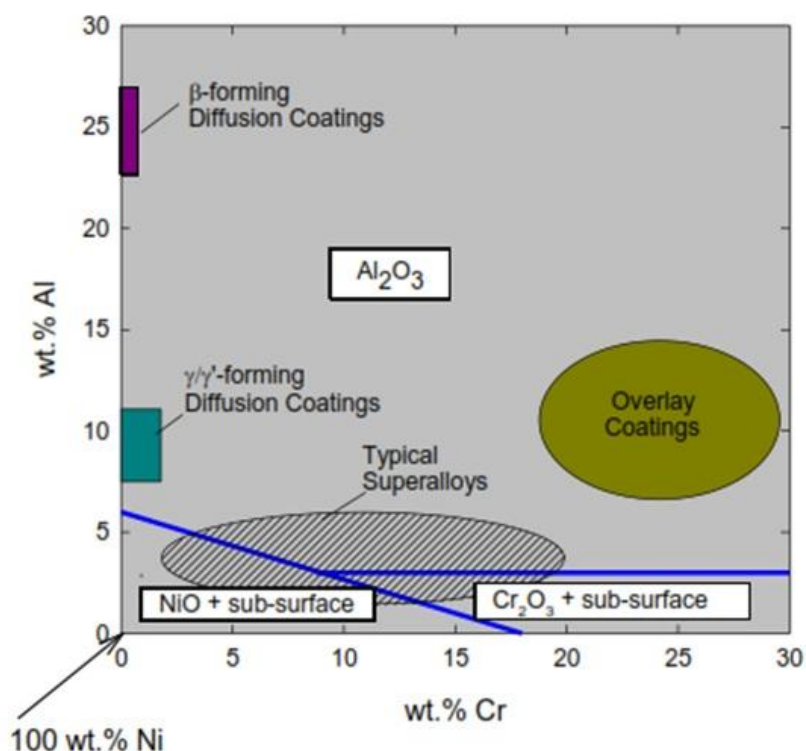


**Figura 14** - Diagrama esquemático do mecanismo de transporte através da camada de óxidos (K+=cátions, A-=ânions e e-=elétrons) baseada no modelo de Wagner. Fonte: [47]

Na **Figura 15** e na **Figura 16** são apresentados dois mapas esquemáticos indicando quais são os óxidos esperados em função dos diferentes teores de Ni, Cr e Al. Na **Figura 16** pode-se visualizar que superligas típicas, como as usadas em aplicações para altas temperaturas, não apresentam teores de Al suficientes para formar uma película contínua de Alumina. Isso ocorre porque elevados teores de Al são prejudiciais às propriedades mecânicas destas ligas. Então misturas de óxidos de Ni, Cr e Al irão se formar. Devido à isso, frequentemente estas superligas necessitam da aplicação de revestimentos de altos teores de Al e Cr para permitir que uma película contínua se forme e se re-alimente no caso de danos [24].



**Figura 15** - Mapa esquemático para o óxido formado no sistema NiCrAl a 1000°C. Fonte: [24]



**Figura 16** - Mapa esquemático mostrando o tipo de óxido formado no sistema NiCrAl a temperaturas entre 1000-1200°C. Fonte: [24]

## 2.7 RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DOS ALUMINETOS DE NÍQUEL

Intermetálicos de NiAl têm uma ótima resistência à oxidação. O intermetálico  $\beta$ -NiAl forma uma camada de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre a superfície de componentes aluminizados durante a oxidação, na temperatura de trabalho (1200°C), o que garante que a difusividade do Al e, por conseguinte, a velocidade de crescimento da camada de óxido irá diminuir drasticamente em relação ao início do processo oxidativo. Esta lenta taxa de crescimento é controlada pela difusão do oxigênio para o interior da liga através do contorno de grão do óxido [48, 49].

O estudo da cinética da oxidação de um revestimento de NiAl mostrou que após 1000h - 1200h a 1000°C, uma espessa camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi encontrada embaixo de uma fina camada de espinélio [49]. O fluxo de vacâncias induzidas pelo desbalanceamento entre o fluxo de Ni e Al decorrentes de desvios da estequiometria, pode conduzir à formação de vazios (efeito Kirkendall) na interface liga-óxido, que aumentam a oxidação do NiAl, a despeito de *gaps* desenvolvidos entre a liga e óxido.  $\beta$ -NiAl é o principal constituinte de revestimentos de aluminetos formados através da difusão de Al em superligas de Ni para fornecer proteção contra a oxidação [47].

A formação de vazios em  $\beta$ -NiAl diminui com o aumento da razão da quantidade de Al para a quantidade de Ni e, portanto, é mais comum em intermetálicos ricos em Ni. Além da presença desejada do intermetálico NiAl, outros intermetálicos menos ricos em Al também podem se formar, como  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. No caso da oxidação de  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, a pressão parcial de oxigênio de 1 atm na faixa de temperatura de 950-1200°C resulta na formação de uma camada de óxido rica em Ni (NiO e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sob a qual se forma uma camada de Alumina. Assim como a Alumina que se forma em  $\beta$ -NiAl, esta camada pode iniciar em uma forma metaestável e posteriormente ser transformada na fase alfa. O estudo da oxidação de  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al a 900°C determinou que o óxido formado consistia em uma camada externa de NiO, uma camada intermediária de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e uma camada interna de  $\alpha$ -Alumina [24].

Uma liga de Ni<sub>3</sub>Al contendo 84,56% Ni, 12,54% Al e 2,90% Cr foi submetida a oxidação isotérmica [50]. Após 20h de oxidação a 1000°C, a morfologia apresentada foi do tipo *whiskers*, que indica a presença de da fase metaestável  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de crescimento rápido. Em um estágio inicial de oxidação, a superfície da liga ficou coberta de núcleos de NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e óxidos de cromo. Entretanto, depois de curtos períodos iniciais de oxidação seletiva do Al, que é o elemento mais ativo, formou-se uma camada quase completa de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esse comportamento contrasta com a oxidação de Ni<sub>3</sub>Al puro, onde  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> junto com quantidades consideráveis de NiO e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> estavam presentes sob as mesmas condições. A oxidação por maiores tempos a 1000°C produziu *whiskers* coalescidos e granulosos.

Quando a mesma liga foi exposta a 1100°C, durante os primeiros estágios de oxidação (primeiros 30 minutos), a superfície da liga estava coberta de células e agulhas distintas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que indica que a camada se transformou rapidamente para  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O desenvolvimento de uma estrutura de agulhas (ou entrelaçada) durante os primeiros estágios de crescimento da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é consequência da transformação de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Essa rede de agulhas representa caminhos de alta difusividade e é resultado da difusão de cátions. Após 28h de oxidação, as agulhas não podiam mais ser claramente definidas, pois haviam engrossado e coalescido.

Os mesmos ensaios de oxidação foram feitos com uma liga contendo Ti ao invés de Cr, com composição de 84,44% Ni, 12,58% Al e 2,99% Ti. A 1000°C, as camadas de óxidos iniciais, compostas primeiramente de NiO,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sobre a superfície da liga, mudaram gradualmente para uma camada mais externa de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> contendo



uma pequena quantidade de partículas NiO e uma camada interna de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a medida que a reação progrediu. A 1100°C, a principal fase foi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e as fases em menor quantidade foram NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub> durante os estágios iniciais de oxidação. Em estágios mais avançados, a fase principal continuou sendo  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mas a fase em menor quantidade passou a ser apenas TiO<sub>2</sub>, formada pela difusão *outward* do Ti. Esse elemento é muito ativo, sendo considerado um efetivo captador de oxigênio durante a oxidação, portanto colabora para a formação da alumina [50].

## 2.8 CODEPOSIÇÃO DE CROMO E ALUMÍNIO POR *PACK CEMENTATION*

Quando se objetiva um revestimento aluminizado e cromatizado, o processo de *pack cementation* é feito em dois passos. No primeiro passo utiliza-se uma *pack* mistura para que seja feita a cromatização; em seguida, no segundo passo, utiliza-se a *pack* mistura que possibilita a aluminização [4]. Essa ordem não é fixa, podendo-se fazer primeiro a aluminização e em seguida a cromatização [5]. Entretanto, seria técnica e economicamente mais eficiente se o alumínio e o cromo fossem depositados simultaneamente em um passo único; então, estudos buscam viabilizar essa deposição simultânea de Cr e Al e a formação das camadas de óxido de alumínio e óxido de cromo.

A codeposição de cromo e alumínio por *pack cementation* é um processo caracterizado pela mistura dos pós elementares de alumínio e cromo. Como no processo de *pack cementation* com apenas um elemento difundido, a codeposição requer que o componente a ser revestido seja colocado em um recipiente fechado junto com uma mistura composta por: o haleto de sal ativador, o material inerte e os dois elementos da espécie a ser difundida, no caso o cromo e o alumínio [4].

Vários estudos demonstraram que a codeposição de cromo e alumínio é possível para aços de baixa liga e inoxidáveis, já as superligas de níquel foram menos estudadas [5]. Várias composições de *pack* mistura com diferentes ligas de Cr-Al e ativadores foram investigadas [11]. Um cuidadoso exame dos resultados revelou que os revestimentos produzidos eram em sua maioria uma camada de NiAl, formados por difusão *outward* de Ni (o revestimento se forma pela difusão do Ni para a superfície e sua combinação com o Al ocorre na superfície do componente). A quantidade de Cr nesses revestimentos era geralmente muito menor do que aquela existente no substrato

original. Assim, não fica claro se o Cr na camada de revestimento foi depositado pela fase de vapor como resultado da codeposição ou foi originado da difusão do Cr a partir do substrato. Deve-se observar também que algumas composições de *pack* mistura que deveriam depositar Cr e Al depositaram apenas Cr e muito pouco Al.

Um estudo [51] mostrou que a codeposição de Cr e Al em superligas a base de Ni é possível se a quantidade e o tipo certo de ativadores for utilizado. Pack misturas utilizando uma mistura dos ativadores NaCl e NH<sub>4</sub>Cl se mostraram efetivas em facilitar a codeposição.

A adição de elementos reativos (ER) como ítrio, cério e outros raros elementos terrosos provou ter efeitos benéficos na resistência à corrosão em altas temperaturas na formação de ligas de alumina e cromia. ER podem ser introduzidos como revestimento ou implantados/dispersados como partículas metálicas ou óxidos.

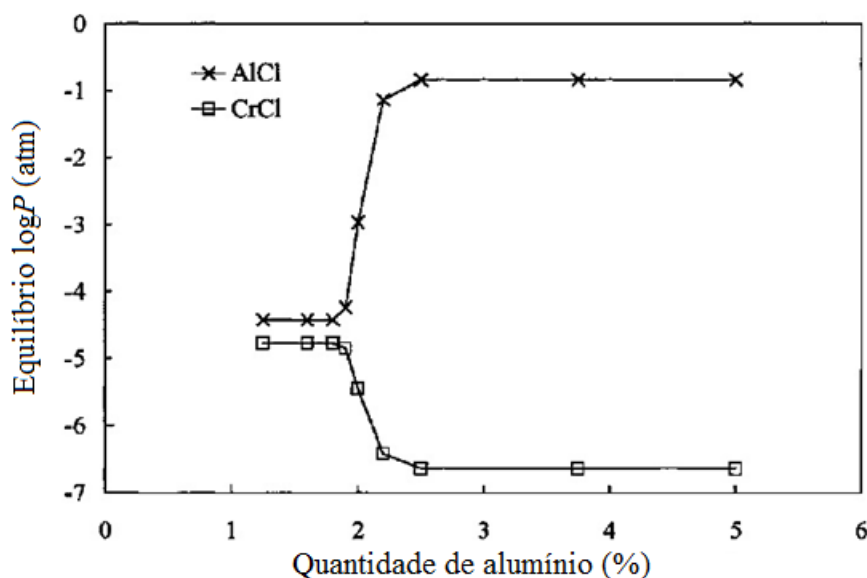
Várias hipóteses foram propostas para explicar o mecanismo exato envolvendo esses elementos reativos no comportamento da camada de óxido, especialmente no campo de formação de ligas de alumina e cromia. Foi visto que ER podem mudar o mecanismo de crescimento da camada de óxido. A adição de ER causa uma inversão no mecanismo de difusão predominante pela segregação nos contornos de grão do óxido e bloqueando a difusão *outward* de cátions, suprimindo nessa direção a formação de vacâncias de cátions e a coalescência em vazios na interface liga - camada de óxido. Pequenas quantidades de ER adicionadas ao substrato, ou à superfície, diminuem a taxa de oxidação e aumentam dramaticamente a aderência da camada, através da formação da estrutura de grãos finos com melhores propriedades de resistência à fluência, o que permite que a camada se deforme sem rachaduras ou deslocamento [16].

Na deposição simultânea de cromo e alumínio, são gerados vapores de cloretos desses elementos, que são responsáveis pelo seu transporte. As espécies de vapor mais comumente geradas são AlCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>2</sub>, AlCl para o transporte de Al e CrCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>2</sub> e CrCl para o transporte do Cr. Para que a deposição simultânea possa ocorrer, as pressões de vapor desses cloretos devem ser de mesma magnitude, ou seja, devem ter valores de grandezas próximas. A pressão parcial desses cloretos dependerá da composição dos pós da *pack* mistura.

Entre os vapores de cloretos de alumínio e cromo gerados nas temperaturas de revestimento, AlCl e CrCl são as espécies predominantemente responsáveis por transferir e depositar o alumínio e o cromo. Então, para avaliar a possibilidade de

codeposição de cromo e alumínio de uma determinada *pack* mistura, é necessário comparar as pressões parciais desses dois tipos de vapor de cloreto.

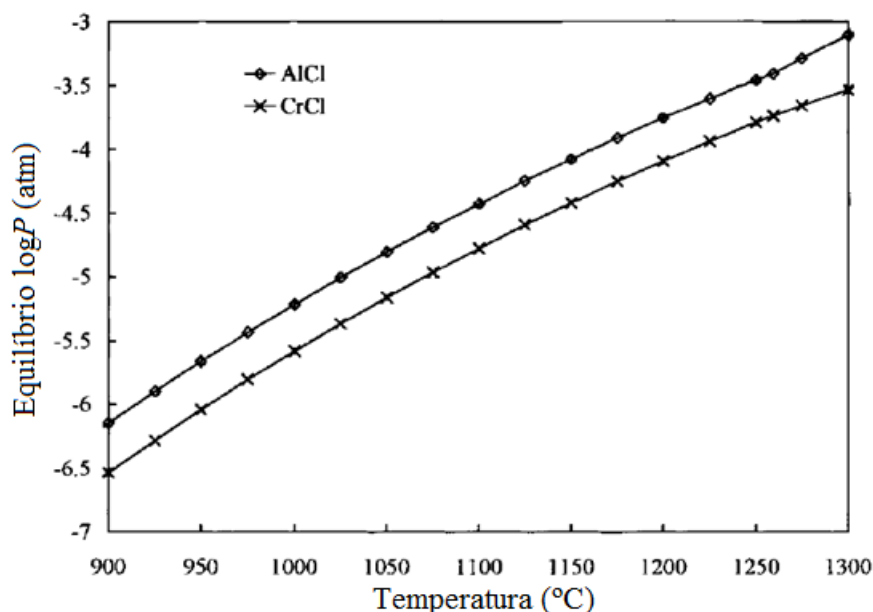
As pressões parciais de equilíbrio de AlCl e CrCl a 1100°C em função da quantidade de alumínio para uma composição de *pack* mistura de xAl-(25-x)Cr-3NH<sub>4</sub>Cl-72Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (wt-%) é mostrado na **Figura 17**. Os dados foram obtidos com um programa de simulação termodinâmica (*ChemSage*). A quantidade de alumínio foi gradualmente aumentada de 1,25% para 5%.



**Figura 17** - Equilíbrio das pressões parciais de AlCl e CrCl a 1100°C como função da quantidade de alumínio para uma composição de *pack* mistura de xAl-(25-x)Cr-3NH<sub>4</sub>Cl-72Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Fonte: [5]

As pressões parciais de equilíbrio de AlCl e CrCl são comparáveis somente quando a quantidade de alumínio nas *pack* misturas estava entre 1,25% e 1,9%, sugerindo que a codeposição de alumínio e cromo deve ocorrer quando a composição da *pack* mistura estiver nessa faixa. Quando a quantidade de alumínio na *pack* mistura for maior que 2%, a pressão de vapor do AlCl se torna muito maior que a pressão de vapor do CrCl, e por isso, as *pack* misturas depositarão somente alumínio.

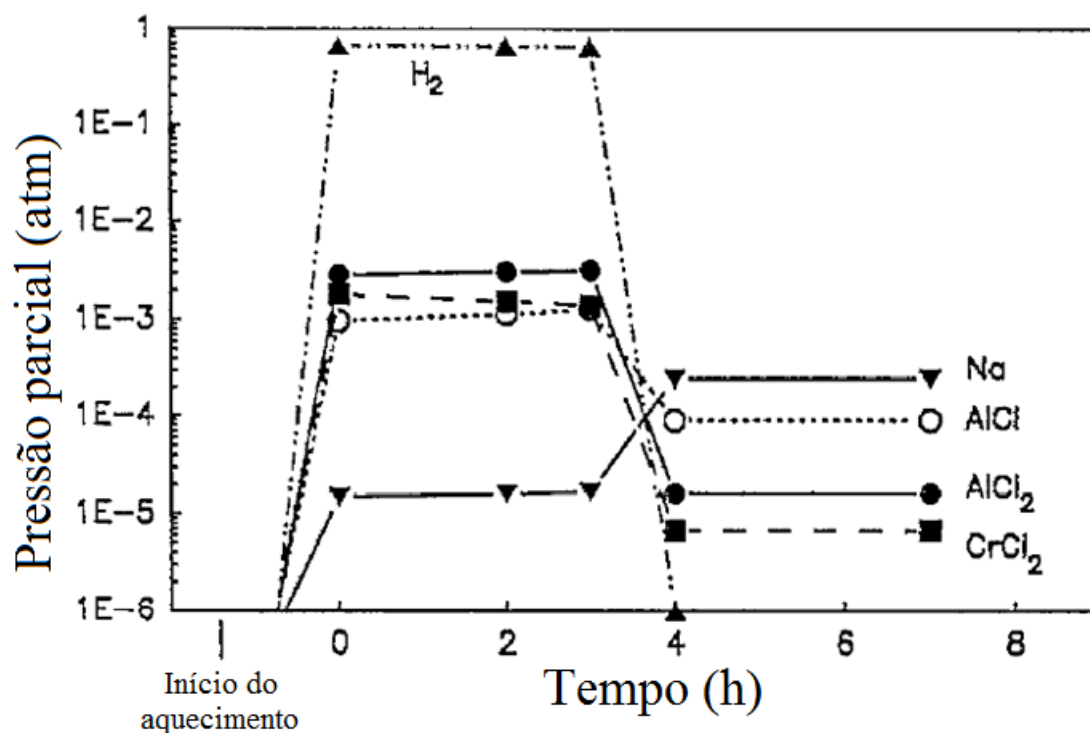
A dependência da temperatura das pressões parciais de equilíbrio de AlCl e CrCl numa faixa de 900 – 1300°C para uma *pack* mistura contendo 1.25%Al-23.75%Cr-3%NH<sub>4</sub>Cl-72%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é mostrada na **Figura 18**.



**Figura 18** - Pressão de vapor de AlCl e CrCl como função da temperatura de revestimento: composição da *pack* mistura de 1·25Al–23·75Cr–3NH<sub>4</sub>Cl–72Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Fonte: [5]

Observa-se que a pressão de vapor dessas duas espécies é da mesma ordem de magnitude dentro de toda a faixa de temperatura estudada. Então, até onde as condições termodinâmicas são consideradas, a codeposição é possível na faixa de temperatura de 900 – 1300°C [5].

A deposição simultânea de cromo e alumínio em uma superliga de Ni René 80H foi realizada [51], com uma mistura de ativadores de 4% de NaCl e 2% de NH<sub>4</sub>Cl e temperatura de processamento de 1200°C. Foi medida a pressão parcial dos cloretos de Al e Cr de acordo com o tempo de processamento. Os resultados são mostrados na **Figura 19**. As pressões parciais das espécies responsáveis pela deposição, CrCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>2</sub> e AlCl têm magnitudes similares durante as primeiras 3 horas de deposição, indicando que a deposição simultânea do Cr e do Al é possível nesse período de tempo. Quando o tempo de processamento passa de 4 horas, as pressões parciais de ambos os cloretos de Al são superiores à pressão parcial de Cr, fazendo com que o Al seja preferencialmente depositado nessa situação [51].



**Figura 19** - Variação das pressões parciais de equilíbrio com o tempo. Fonte: [51]

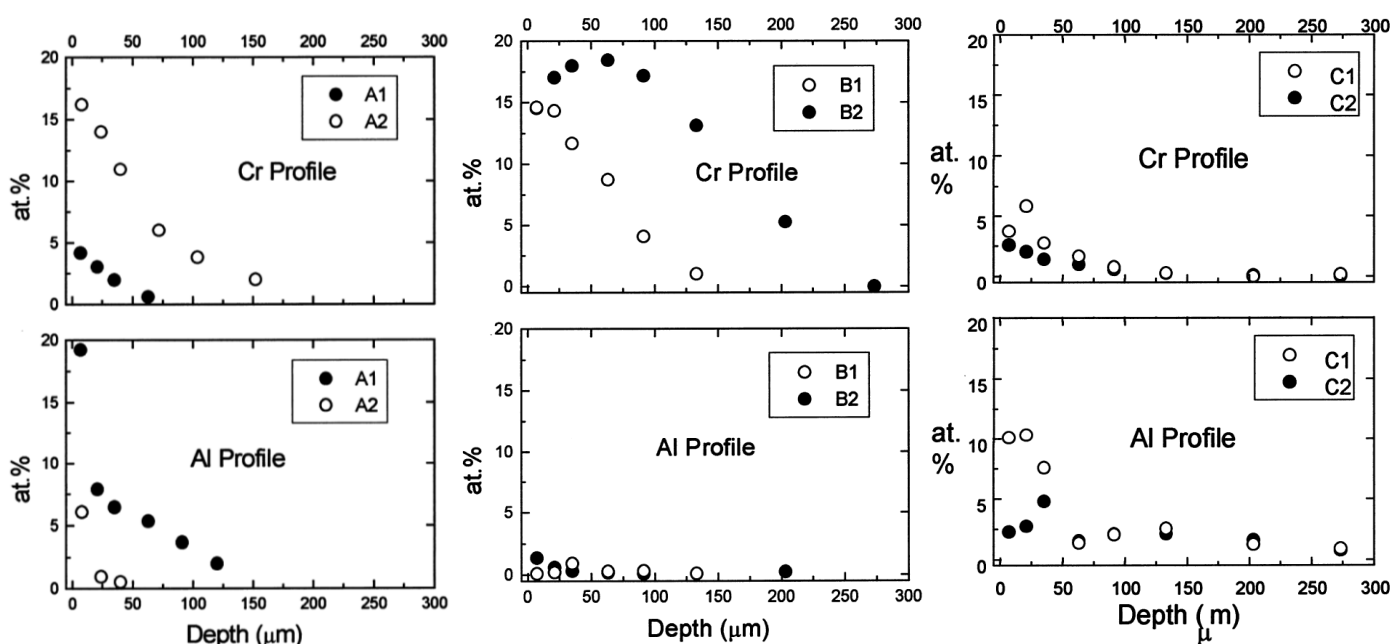
O crescimento do revestimento envolve a formação de  $\beta$ -NiAl e  $\alpha$ -Cr. O cromo é depositado por uma fase no estado gasoso, enquanto o crescimento dos aluminetos de Ni são controlados pela difusão do Ni do substrato para o revestimento [51].

Foi utilizado [4], para um aço de baixa liga, as *pack* misturas listadas na **Tabela 3**, com as composições em peso. O balanço complementar é feito com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Tabela 3** - Composição das *pack* misturas e processo. Fonte: [4]

	Composição da <i>pack</i> mistura (wt.%)				Temperatura e Tempo de Ensaio
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Al	$\text{NH}_4\text{Cl}$	NaCl	
A <sub>1</sub>	15	10	2	4	950°C, 8 h
A <sub>2</sub>	15	10	2	4	950°C, 8 h+1050°C, 8 h
B <sub>1</sub>	20	10	2	4	950°C, 8 h+1050°C, 8 h
B <sub>2</sub>	20	10	2	4	1050°C, 16 h
C <sub>1</sub>	10	10	2	4	950°C, 8 h+1050°C, 8 h
C <sub>2</sub>	10	10	2	4	1050°C, 16 h

A influência da proporção de Cr e de Al na *pack* mistura e as condições de teste resultam em perfis de composição para o Cr e para o Al bem distintos, medidos a partir da superfície, como apresentado na **Figura 20**. Observa-se que para a composição identificada como A um aumento do Cr é favorecido pelo procedimento em duas etapas e que quando aumenta o Cr, diminui o Al na superfície. A mistura mais rica em Cr causa o enriquecimento da superfície neste elemento em detrimento da quantidade de Al e em misturas com a mesma proporção existe um ligeiro enriquecimento de Al junto da superfície e na camada de difusão.



**Figura 20** - Perfil da composição química ilustrando o teor de Cr e Al junto da superfície e na camada de difusão em aço de baixa liga processados nas condições especificadas na tabela 1. O eixo  $x$  mostra a profundidade da camada e o eixo  $y$  mostra a quantidade percentual dos elementos (Cr ou Al). Fonte: [4]

Nesse procedimento são utilizados dois ativadores; o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  responsável por acumular o alumínio na superfície, já o  $\text{NaCl}$  reduz o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em Cr. Os perfis das amostras com 15% de Cr e 15% de Al mostram a variação positiva no teor de cromo ao realizar um patamar de temperatura de  $1050^\circ\text{C}$ . Estes perfis sugerem ainda que nestas condições o alumínio é consumido (oxidado) quando ocorre a redução de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em Cr, pois há uma queda no teor de alumínio quando o ensaio possui dois patamares ou utiliza apenas a temperatura de  $1050^\circ\text{C}$  [4].

Esse resultado pode ser estendido ao processo de codeposição em superligas de níquel, uma vez que a difusividade dos elementos da *pack* mistura no aço baixa liga e na superliga de níquel são muito próximos. Entretanto a complexidade das ligas de Ni exige que estudos mais detalhados sejam realizados para otimização dos parâmetros de processamento.

A difusão em caixa é um processo bem estabelecido, onde pode-se fazer a deposição de um ou mais elementos. A deposição de um único elemento é mais usual e de fácil execução. A deposição simultânea de mais elementos é complexa e menos corriqueira, mas pode ser feita se algumas exigências termodinâmicas forem satisfeitas. Podem haver diferenças na formação dos revestimentos formados por essas duas técnicas de *pack cementation* que ainda não foram estudadas.

É fato que o substrato influencia na composição do revestimento formado, de modo que se pode ter diferentes revestimentos sobre diferentes substratos, usando a mesma *pack* mistura para realizar a deposição. O que ainda não está claro é a maneira e o quanto o substrato influencia na formação e composição do revestimento e como ele se comporta quando exposto ao ambiente de trabalho ao qual seria submetido.

Os processos de transportes em camadas que estão crescendo têm uma grande importância, primeiramente porque determinam a taxa de oxidação, mas também porque afetam outras propriedades, tal como resistência a penetração de espécies agressivas, desenvolvimento de tensões, crescimento de grão e fluência [44] e por isso devemos entender a interação entre os elementos que compõem o substrato do componente a ser revestido e o revestimento depositado.

### 3. OBJETIVOS

Na primeira parte do trabalho objetiva-se comparar os revestimentos formados por cementação em caixa (*pack cementation*), a partir da deposição de Cr e Al, sobre dois substratos com diferentes composições e entender as interações entre os elementos que compõem as camadas dos revestimentos e destes com o substrato.

Na segunda parte, o objetivo é avaliar o comportamento dos revestimentos formados sobre um único tipo de substrato, em função do tempo de exposição a 1100°C.



#### 4. MATERIAIS

Na primeira parte do trabalho, dois grupos de amostras foram utilizados para substrato. No primeiro grupo as amostras foram obtidas através do seccionamento de tarugos de Ni183 (60%Ni, 14%Cr, 10%Co, 5%Ti, 4%Mo, 4%W, 3%Al), processados por plasma por arco transferido (*plasma arc transferred* - PTA). Esse processo consiste em fundir a liga atomizada, previamente seca em uma estufa a 100°C por uma hora, e depositá-la na cavidade de um molde de Cu refrigerado a água. O equipamento PTA é o Deloro Stellite, modelo 300M. Os parâmetros de deposição encontram-se na **Tabela 4**.

**Tabela 4** - Parâmetros de deposição do pó de Ni183 por PTA

Intensidade de Corrente	150 A
Vazão do Gás de Plasma	2 L/min.
Vazão do Gás de Proteção	15 L/min.
Vazão do Gás de Transporte	0,8 L/min.
Distância Tocha-Coquilha	12 mm
Velocidade de Deposição	25 mm/min.

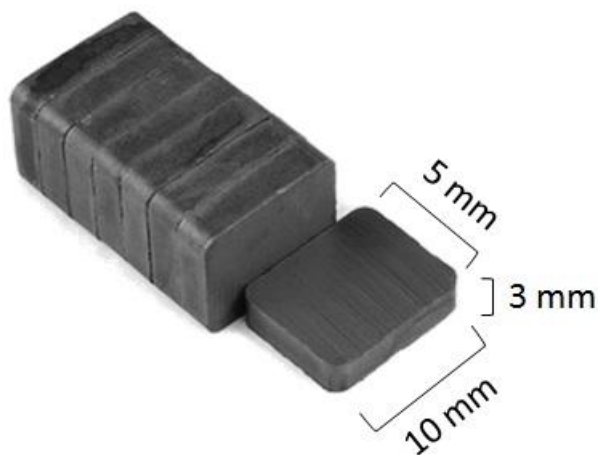
No segundo grupo, as amostras foram retiradas de um componente processado com a liga de Ni GTD111 (60% Ni; 14% Cr; 9,5% Co; 4,9% Ti; 3,8% W; 3% Al; 2,8% Ta; 1,6% Mo). Essas amostras sofreram um processo de homogeneização, em forno, para garantir maior uniformidade da estrutura antes dos procedimentos de co-deposição. O tratamento consistiu de três etapas: homogeneização (temperatura de 1200°C, por 2 horas, com resfriamento ao ar); solubilização (temperatura de 1120°C, por 2 horas, com resfriamento ao ar) e precipitação (temperatura 845°C, por 24 horas, com resfriamento ao ar).

Apesar da semelhança em termos de composição química, a estrutura dos dois substratos é bastante diferente sendo, então, esperado respostas diferenciadas.

Na segunda parte do trabalho, foi utilizado apenas o substrato da liga de Ni GTD111 para confecção das amostras, por apresentarem maior homogeneidade nas condições como processadas.

Todas as amostras foram cortadas com dimensões de aproximadamente 10 mm de altura por 5 mm de largura, com uma espessura de 3 mm. A **Figura 21** mostra um esquema do corte das amostras. As suas superfícies foram preparadas de forma a

garantir condições iguais em todas as amostras, com lixas de carbeto de silício com granulometrias de #220, #320, #400, #600 e #1200, na sequência.



**Figura 21** - Esquema do corte e dimensões das amostras.

## 5. PROCESSAMENTO

A avaliação dos revestimentos formados envolveu três sequências de processamento: aluminização seguida de cromatização, cromatização seguida de aluminização e deposição por etapa única (aluminização e cromatização realizadas simultaneamente). O processamento por difusão em caixa utilizou diferentes composições de *pack* mistura, dependendo do processamento, como mostra a **Tabela 5**.

**Tabela 5** - Composição das *pack* misturas

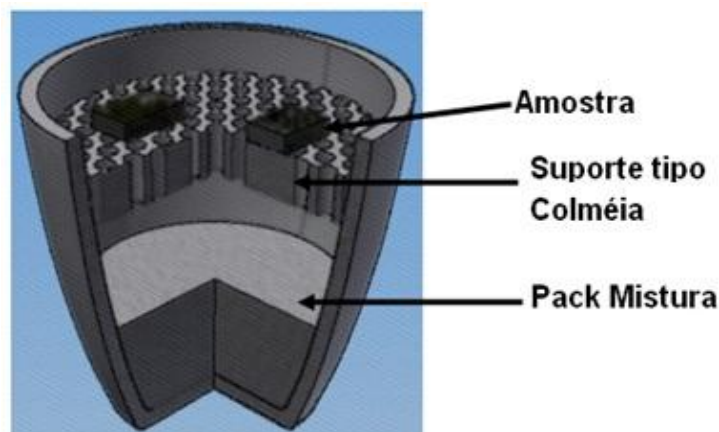
<i>Pack</i> Mistura	Composição
Aluminização	20% Al, 3% NH <sub>4</sub> Cl, 77% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cromatização	15% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4% Ni, 1% Al, 10,25% NH <sub>4</sub> Cl, 69,75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Etapla Única	15% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 15% Al, 10,25% NH <sub>4</sub> Cl, 59,75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Todos os processamentos foram feitos com Ti no forno, já que esse elemento tem grande afinidade com o oxigênio, minimizando sua porcentagem no ambiente (detalhamento do experimento em anexo).

### 5.1 PARAMETRIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO

Adotando um procedimento anteriormente desenvolvido [24], foi realizada aluminização e em cadinhos cerâmicos com 36 mm de altura por 35 mm de diâmetro e foi utilizado um filtro do tipo colméia para separar as amostras da *pack* mistura, com aproximadamente 5 mm de espessura e 30 mm de diâmetro, com furos de aproximadamente 1 mm de diâmetro. Foi fixado um valor de 6g de pó por cadinho em cada deposição, para garantir a repetibilidade do processo. O mesmo procedimento foi utilizado para a deposição por etapa única.

Na cromatização foram utilizados cadinhos cerâmicos com 40 mm de altura por 39 mm de diâmetro. A diferença entre tamanho dos cadinhos na cromatização e nos outros procedimentos ocorreu pela disponibilidade de material e não tem influência nas características da camada formada. Os filtros utilizados são os mesmos descritos para os outros processos, e foi fixado um valor de 7g de pó por cadinho, para que o volume total de pó fosse equivalente em todos os casos. A **Figura 22** representa um esquema seccionado do conjunto cadinho, filtro e amostra.



**Figura 22** - Secção do conjunto cadinho, filtro e amostra utilizado. Fonte: [24]

Os cadinhos e os filtros foram lavados com água e álcool e secos com ar quente e na sequência colocadas as *pack* misturas. Os cadinhos com o filtro, as amostras e a *pack* mistura foram cobertos com uma tampa de cerâmica. O procedimento foi feito em forno com atmosfera de argônio circulante. O forno foi aquecido a uma taxa de 20°C/min, até a temperatura específica para cada processamento. Durante os primeiros 5 minutos, a vazão de argônio foi de 10 L/min e depois foi mantida em 2,5 L/min até o desligamento do forno. O forno foi resfriado a uma taxa de 30°/min e desligado a aproximadamente 300°C. Em todos os casos, o tempo para aquecimento do forno, da temperatura ambiente até a temperatura especificada, foi de aproximadamente uma hora. Para atingir novamente a temperatura ambiente, após o fim do processamento, o tempo decorrido foi também de uma hora. Esses parâmetros foram utilizados por terem apresentado bons resultados anteriormente [24].

### *Aluminização*

O forno foi aquecido até uma temperatura de 1000°C, a qual foi mantida durante 6 horas, para a formação de uma camada rica em alumínio sobre o substrato [24].

### *Cromatização*

O forno foi aquecido até uma temperatura de 1040°C, a qual foi mantida durante 3 horas, para a formação de uma camada rica em cromo sobre o substrato [3].

### *Deposição por Etapa Única*

Neste procedimento foram adotados os mesmos parâmetros de temperatura e tempo utilizados na aluminização, para permitir a formação de duas camadas sobre o substrato, uma rica em alumínio e outra rica em cromo.

## 5.2 SEQUÊNCIAS DE DEPOSIÇÃO

Utilizando os tratamentos descritos no item anterior, foram realizados três procedimentos diferentes, como mostra a **Tabela 6**.

**Tabela 6** - Condições de processamento

Procedimentos	Grupos de amostras	Condições de Processamento
1	Ni183 GTD111	Amostras cromatizadas e depois aluminizadas (CA)
2	Ni183 GTD111	Amostras aluminizadas e depois cromatizadas (AC)
3	Ni183 GTD111	Amostras depositadas com etapa única (EU)

## 5.3 ESTABILIDADE À TEMPERATURA

Para avaliação preliminar do comportamento à oxidação, os revestimentos formados sobre os dois grupos de substrato foram expostos a 1100°C por 1 hora, em forno sem controle de atmosfera, como mostrado na **Tabela 7**:

**Tabela 7** - Exposição a 1100°C das ligas fundida e tratada

Grupos de Amostras	Condições de Processamento	Tempo de Exposição (horas)
Liga Fundida (Ni183)	CA	1
	AC	1
	EU	1
Liga Tratada (GTD111)	CA	1
	AC	1
	EU	1

## 5.4 EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA

Para um maior detalhamento do comportamento à oxidação, os revestimentos formados sobre a liga tratada (GTD111) foram expostos a 1100°C por diferentes tempos, de acordo com a **Tabela 8**:

**Tabela 8** - Planejamento da exposição das superfícies tratadas a 1100°C

Grupos de Amostras	Condições de Processamento	Tempo de Exposição (horas)
Liga Tratada (GTD111)	CA	1
		5
		10
		20
	AC	1
		5
		10
		20
	EU	1
		5
		10
		20

Ao todo, serão analisados 21 revestimentos com diferentes condições, como mostra a **Tabela 9**:

**Tabela 9** - Diferentes condições dos revestimentos formados

Grupos de Amostras	Condições de Processamento	Tempo de Exposição (horas)
Fundida (Ni183)	CA	0
		1
	AC	0
		1
	EU	0
		1
Tratada (GTD111)	CA	0
		1
		5
		10
		20
	AC	0
		1
		5
		10
		20
	EU	0
		1
		5
		10
		20

## 6. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização das amostras se divide em dois grupos: caracterização de topo e caracterização transversal. A caracterização de topo é feita na superfície da amostra. Inclui Fluorescência de Raios-X e Difração de Raios-X. A caracterização transversal é feita em um corte transversal da amostra, que expõe o substrato e as camadas do revestimento. Inclui Microscopia Ótica e Confocal, microdureza e Microscopia Eletrônica de Varredura.

A espessura do revestimento foi definida como sendo a distância entre o limite superior e inferior da camada mais clara das amostras, identificáveis em microscópio ótico. Sua espessura foi medida em três posições nas superfícies com substrato Ni183 e em cinco posições nas superfícies com substrato GTD111 e foi calculada a média e o desvio padrão dos resultados.

A microdureza foi medida na seção transversal dos revestimentos, nas camadas de óxidos formadas. Foi utilizada uma carga de 0,1 kgf. A dureza foi medida o mesmo número de vezes que a espessura, de acordo com o substrato e foi calculada a média e o desvio padrão dos resultados.

Todos os equipamentos utilizados estão no Laboratório de Engenharia de Superfícies, com exceção do Difrátômetro de Raios-X (foi utilizado alto ângulo, com uma amplitude de varredura de 20° a 120°), que encontra-se no Departamento de Física da UFPR, e o Microscópio Eletrônico de Varredura, que fica no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), na UFPR.

Na caracterização transversal, as amostras foram cortadas na parte central, no sentido do comprimento, em um *cut off* automático com avanço do disco de 2mm/min, para expor a seção transversal do revestimento. As amostras foram, então, embutidas com resina de cura a frio, de forma que a parte cortada ficasse exposta. Depois de embutidas, as amostras foram preparadas sequencialmente em lixas de carbeto de silício com granulometrias de #220, #320, #400, #600 e #1200 e polidas com solução de diamante em suspensão, de granulometrias de 3µm e 1µm, na sequência. Em seguida as superfícies foram atacadas com o reagente *marble* (10g de CuSO<sub>4</sub>, 50ml de ácido hidrocloreídrico e 50ml de água).



## PRIMEIRA PARTE - EFEITO DO SUBSTRATO

### 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação da sequência do procedimento considera a espessura do revestimento, sua dureza, composição química e fases presentes. Considerando essas características, o trabalho iniciou avaliando o impacto da condição do substrato (fundido ou tratado).

#### 7.1 SUPERFÍCIES CROMATIZADAS E ALUMINIZADAS (CA)

Este procedimento foi iniciado com a cromatização seguida da aluminização. A **Tabela 10** mostra a espessura e dureza dos revestimentos obtidos sobre os dois tipos de substrato e também o perfil dos revestimentos, que é similar nos dois casos: podem ser vistas duas camadas, uma branca e contínua junto do substrato e outra contendo precipitados, que situa-se junto da superfície externa. Entretanto, a condição do material determina as condições das superfícies produzidas e um material menos homogêneo permite que se formem caminhos de difusão para o interior do substrato. Como consequência, o revestimento exibe menor espessura quando comparado com o revestimento processado sobre o substrato tratado termicamente.

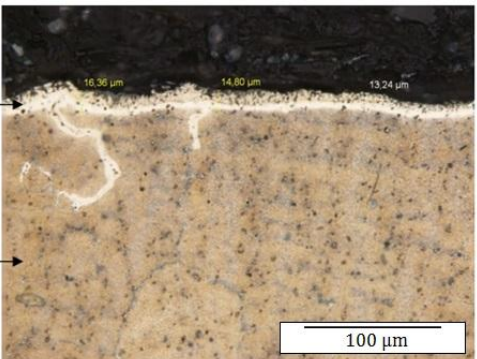
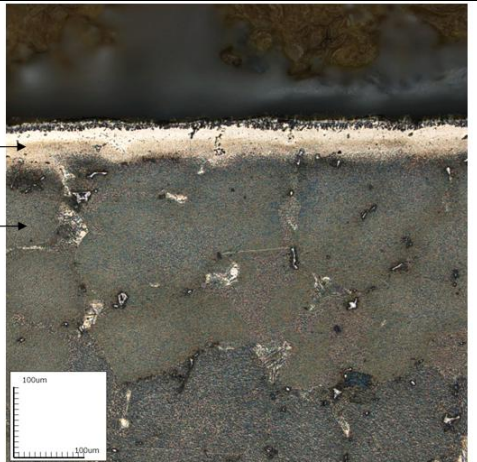
Essas perdas de elementos também são responsáveis por espessura e dureza significativamente menores no revestimento fundido do que no revestimento tratado.

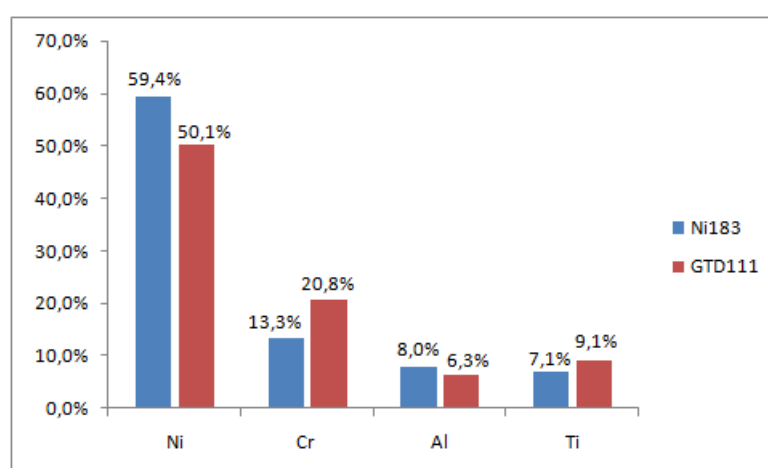
Destaca-se a grande diferença de dureza dos revestimentos, quando comparada àquela exibida pelos óxidos puros, o que sugere a existência de vários compostos nas camadas. Deve-se evidenciar que as medidas de dureza não apresentam total confiabilidade, pois são influenciadas por fatores muito variáveis como temperatura e umidade do ar, o que pode causar alterações nos resultados.

A análise da composição química da superfície (**Figura 23**) ilustra grande interação dos revestimentos com os substratos pela presença de Ti e de Ni. O menor teor de Ni da liga tratada é consistente com a maior espessura deste revestimento. Isso ocorre porque, nas medições feitas por fluorescência de Raios X, na superfície mais fina, uma maior parte do substrato é envolvida da medição; já na superfície mais

espessa, uma parte menor do substrato é envolvida na medição e, conseqüentemente, o teor de Ni indicado é menor.

**Tabela 10** - Espessura, dureza e micrografia dos revestimentos CA, após ataque com o reagente *marble*.

Substrato	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV)	Seção Transversal
Liga Fundida (Ni183)	$14,8 \pm 1,6$	$219 \pm 26$	
Liga Tratada (GTD111)	$49,3 \pm 4,9$	$352 \pm 26$	



**Figura 23** - Análise de topo da composição química do revestimentos CA

A análise conjunta da composição química da superfície (**Tabela 11**) e difração de Raios X (**Tabela 12**) confirma grande interação com o substrato pela presença de Ti e de Ni em ambos os casos, sua difusão do substrato para a superfície, já mencionada por outros pesquisadores [33], é confirmada pela presença de uma região rica em Ti, que se combina com o Cr e o oxigênio, e pela presença de Ni acima da camada rica em Cr, associado à presença de NiO nos dois substratos. A difusão do oxigênio nesse óxido é menor do que a difusão do Ni por mais de cinco ordens de grandeza [36], confirmando que a difusão do Ni para a superfície é muito mais significativa do que a difusão do oxigênio no sentido da liga.

Na liga fundida a disposição dos elementos segue a sequência de deposição, com o Cr formando uma camada bem definida junto ao substrato e o Al disperso pelo revestimento, sugerindo uma boa difusividade desse elemento pelas camadas formadas, já que esse elemento foi depositado por último. A liga tratada também respeita essa ordem, mas apresenta menor quantidade de Cr no revestimento, que não forma camada definida. O oxigênio segue a configuração dos mapas de Al tanto na liga tratada quanto na fundida.

A maior espessura do revestimento sobre a liga tratada permitiu a formação de uma maior variedade de compostos, como identificado por Difração de Raios X, **Tabela 12**, incluindo o alumineto de Ni NiAl, neste caso também formado pela já referida difusão do Ni para a superfície. A formação do NiAl por difusão *outward* do Ni já foi observada por outros autores [17], que a associaram aos parâmetros de processamento de tempo, temperatura e composição da *pack* mistura.

**Tabela 11** - Mapeamento químico dos revestimentos CA

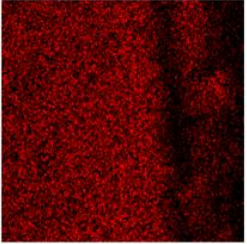
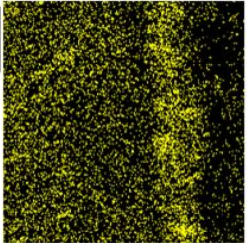
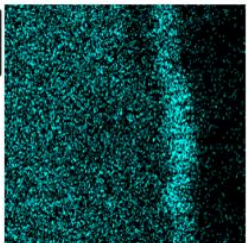
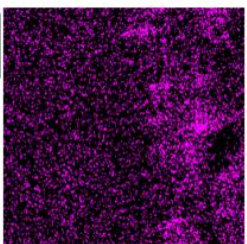
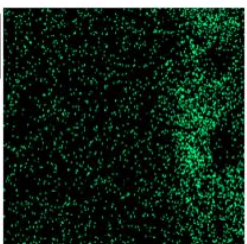
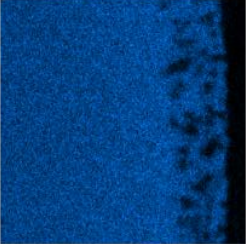
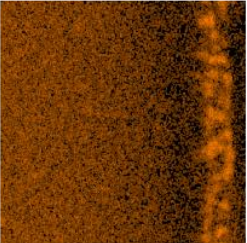
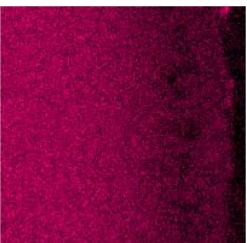
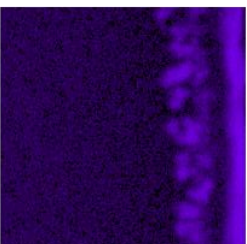
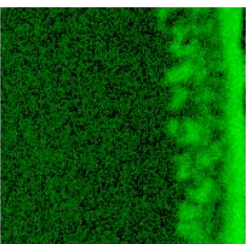
Processamento	Ni	Ti	Cr	Al	O
Liga Fundida (Ni183)	 Ni Kα1	 Ti Kα1	 Cr Kα1	 Al Kα1	 O Kα1
Liga Tratada (GTD111)	 Ni Kα1	 Ti Kα1	 Cr Kα1	 Al Kα1	 O Kα1

Tabela 12 - Difratomogramas de Raios X dos revestimentos CA

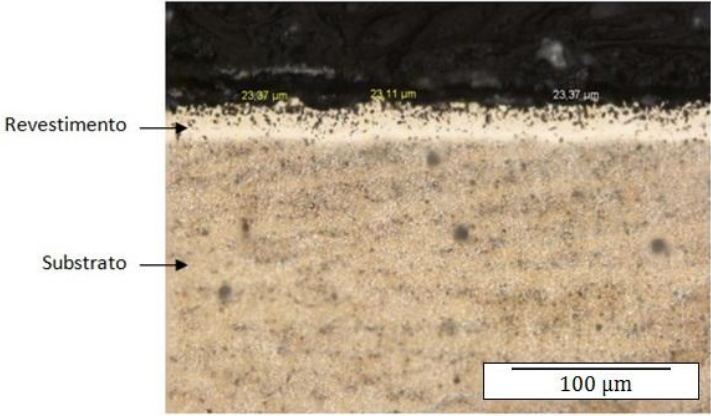

Processamento	Difrátograma de Raios X
Liga Fundida (Ni183)	<p>The XRD pattern for the cast alloy (Ni183) shows a broad amorphous-like peak centered around 40 degrees 2θ. Superimposed on this are sharp crystalline peaks. The legend identifies three phases: NiO (open squares), TiO (open circles), and Cr<sub>2</sub>Ti (filled squares). The most prominent peaks are at approximately 40° 2θ (corresponding to NiO and TiO) and 65° 2θ (corresponding to Cr<sub>2</sub>Ti). The y-axis represents intensity from 0 to 4000, and the x-axis represents the angle in degrees from 20 to 120.</p>
Liga Tratada (GTD111)	<p>The XRD pattern for the treated alloy (GTD111) shows a highly crystalline structure with numerous sharp peaks. The legend identifies several phases: TiO<sub>2</sub> (filled squares), NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (open squares), NiO (open circles), TiO<sub>0.89</sub> (filled circles), (Cr<sub>0.88</sub>Ti<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (open circles), NiAl (open circles), and Co (filled circles). The peaks are distributed across the 2θ range from 20 to 100 degrees. The y-axis represents intensity from 0 to 100. The pattern indicates a complex polycrystalline structure with multiple oxide and intermetallic phases.</p>

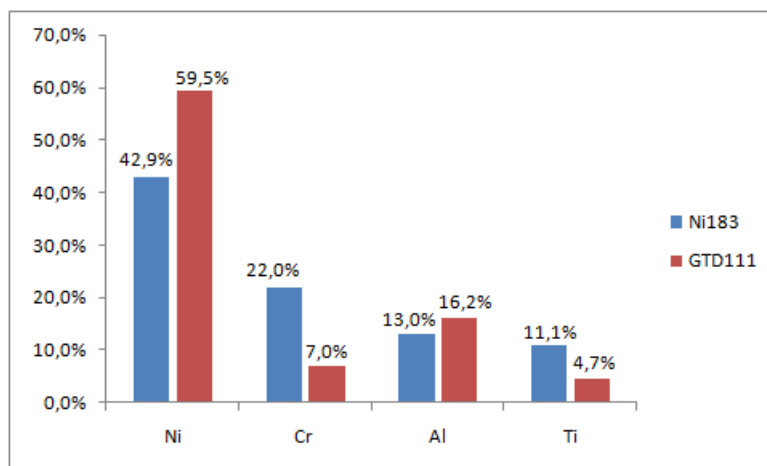
## 7.2 SUPERFÍCIES ALUMINIZADAS E CROMATIZADAS (AC)

Iniciar o processamento com aluminização e realizar em seguida a cromatização resultou em um revestimento mais espesso e também com maior dureza para a liga fundida. Com a liga tratada ocorreu o oposto; espessura e dureza reduziram. A **Tabela 13** mostra espessura, dureza e o aspecto geral do revestimento, onde também podem ser vistas duas camadas.

A inversão da sequência de deposições no processamento (iniciada agora pela aluminização), altera a proporção relativa de Cr e Al, como pode ser visto na **Figura 24**.

**Tabela 13** - Espessura, dureza e micrografia dos revestimentos AC, após ataque com o reagente *marble*.

Substrato	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV)	Seção Transversal
Liga Fundida (Ni183)	$23,3 \pm 0,2$	$244 \pm 9$	
Liga Tratada (GTD111)	$25,8 \pm 2,2$	$310 \pm 17$	



**Figura 24** - Análise de topo da composição química do revestimentos AC

A sequência de deposição utilizada também afetou a distribuição destes elementos, **Tabela 14**. O mapeamento químico da seção transversal da liga fundida evidencia camadas bem definidas de Ti, que difundiu do substrato, e de Cr na superfície externa do revestimento. Na liga tratada, como na superfície CA, esses elementos não formam camadas bem definidas.

Nesta sequência a porcentagem de alumínio medida é bastante superior àquela medida nas superfícies CA. Este dado sugere que devem ter se formado fases ricas em Al, o que foi confirmado pelo Difratoograma de Raios X (**Tabela 15**). Ao depositar o Al na primeira etapa é "facilitada" a formação de aluminetos.

Da mesma forma que foi evidenciado na superfície CA, ocorre a formação de NiO nos revestimentos, óxido que ratifica a difusão do Ni para a superfície [35]. De acordo com a literatura, a formação de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  é esperada quando ocorre difusão do Al para dentro do material (difusão *inward*).

A presença de Cr pode ser relacionada com a formação de NiAl, que é fortemente ordenado, o que reduz os coeficientes de difusão [38,39,43] e impede que se forme uma região junto do substrato fundido empobrecida em Ni na liga fundida (vista na superfície CA). A menor difusão para o interior do material concentra o Cr difundido na superfície, favorecendo a formação de cromia. Em contraste, na superfície da liga tratada onde não se identificou NiAl, o Cr pôde difundir e se combinar com o Ti, formando  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ .

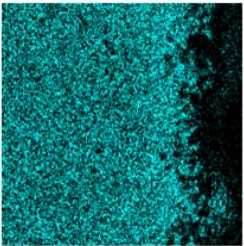
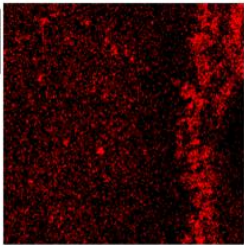
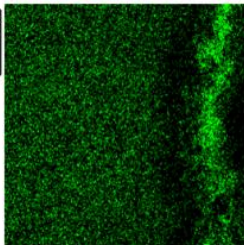
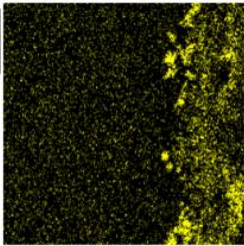
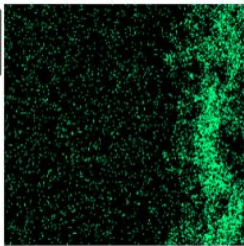
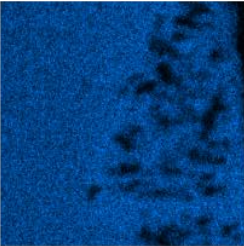
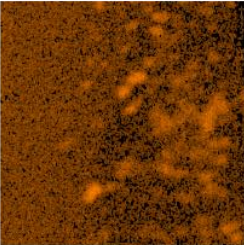
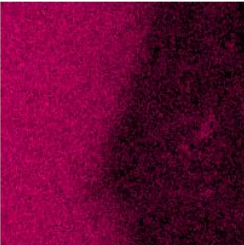
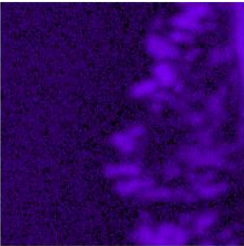
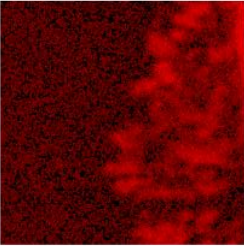
A cromia não foi identificada na superfície anterior (CA) porque, como esse óxido é estável até aproximadamente 1000°C [19], depois de realizada a aluminização



(tratamento a 1000°C e pré oxidação a 1100°C) o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que se formou no revestimento pode ter se transformado no óxido volátil  $\text{CrO}$  [25 - 30].



**Tabela 14 -** Mapeamento químico dos revestimentos AC

Processamento	Ni	Ti	Cr	Al	O
Liga Fundida (Ni183)	 Ni Kα1 25µm	 Ti Kα1 25µm	 Cr Kα1 25µm	 Al Kα1 25µm	 O Kα1 25µm
Liga Tratada (GTD111)	 Ni Kα1 10µm	 Ti Kα1 10µm	 Cr Kα1 10µm	 Al Kα1 10µm	 O Kα1 10µm

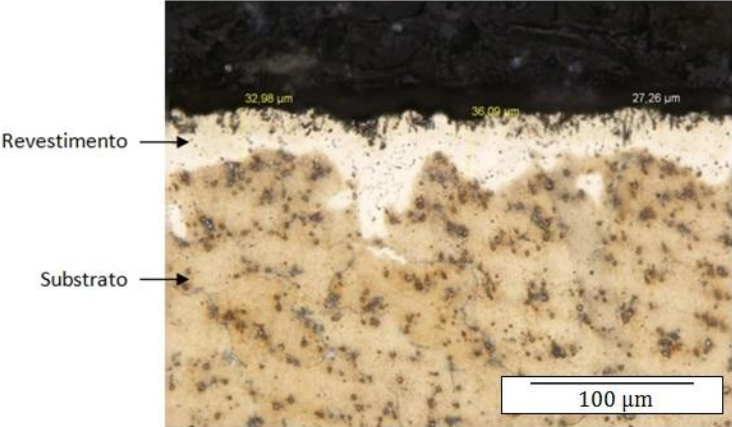
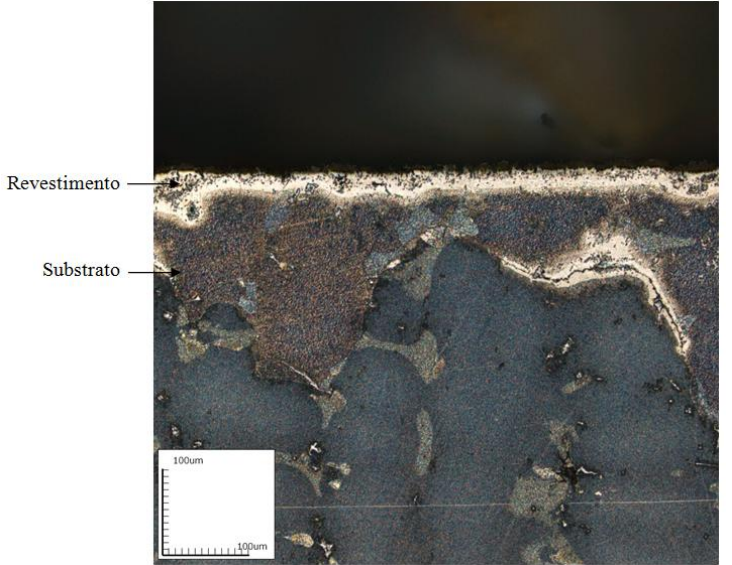
**Tabela 15** - Difratomogramas de Raios X dos revestimentos AC

Processamento	Difrátograma de Raios X
Liga Fundida (Ni183)	<p>Legend:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math></li> <li>● <math>\text{TiO}_2</math></li> <li>● <math>\text{NiAl}</math></li> <li>● <math>\text{NiO}</math></li> </ul>
Liga Tratada (GTD111)	<p>Legend:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ <math>\text{TiO}_2</math></li> <li>□ <math>\text{Cr}_2\text{Ti}</math></li> <li>□ <math>\text{NiO}</math></li> <li>● <math>\text{Ni}_3\text{Al}</math></li> <li>○ <math>\text{Co}</math></li> </ul>

### 7.3 SUPERFÍCIES PROCESSADAS POR ETAPA ÚNICA (EU)

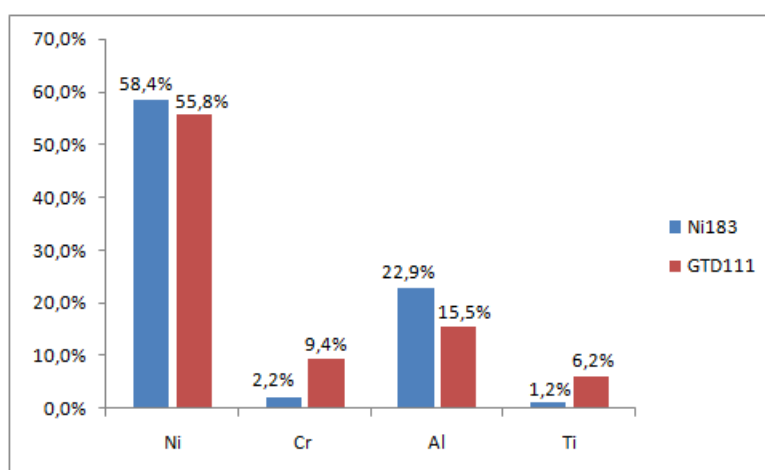
Neste procedimento em etapa única, apesar de ser utilizada uma mistura com Al e Cr, os parâmetros tempo e temperatura favoreceram a deposição de Al. Depositando simultaneamente o Al e o Cr, foi obtido um revestimento bem mais espesso sobre a liga fundida. As durezas das superfícies formadas sobre os dois substratos foi menor que nas superfícies processadas com duas etapas. A **Tabela 16** mostra a espessura, dureza e o aspecto geral dos revestimentos na seção transversal, onde podem ser vistas as duas camadas, dessa vez não tão definidas e com mais ondulações que nas superfícies processadas por duas etapas.

**Tabela 16** - Espessura, dureza e micrografia dos revestimentos EU, após ataque com o reagente *marble*.

Substrato	Espessura (μm)	Dureza (HV)	Seção Transversal
Ni183	$32,11 \pm 4,48$	$145 \pm 22$	
GTD111	$33,39 \pm 6,55$	$291 \pm 33$	

Contrariando o que foi comentado da relação inversa da espessura com o teor de Ni, um elevado teor desse elemento foi medido na liga fundida, sugerindo uma difusão mais significativa desse elemento para a superfície. Como pode ser visto na composição do revestimento (**Figura 25**), e comprovado pelo mapeamento químico (**Tabela 17**) há muito pouco Cr nesse revestimento, o que pode ser explicado pelas condições de processamento. De acordo com a literatura [5], para que haja a deposição de Cr e Al simultaneamente, as pressões parciais dos cloretos desses elementos devem ser de magnitude semelhante. Pode-se inferir, então, que a pressão parcial do Al foi muito maior que a pressão parcial do Cr, o que justifica o baixo teor de Cr medido na superfície com substrato fundido.

No revestimento formado sobre a liga tratada, os teores dos elementos mantiveram as mesmas proporções do revestimento aluminizado e cromatizado, sugerindo que a condição da liga de Ni influencia o resultado obtido.



**Figura 25** - Análise de topo da composição química do revestimentos EU

Os elevados teores de Ni e Al medidos em conjunto com o mapeamento de composição química sugere que os revestimentos tenham se formado pela difusão de Al *inward*, pela presença de aluminetos do tipo  $\text{Ni}_3\text{Al}$  e  $\text{Ni}_{42,2}\text{Al}_9$  [17] e pela difusão do Ni *outward*, pela presença do NiO, vistos na **Tabela 18**, em ambas as superfícies.

Um comparativo entre os revestimentos mostra que suas características são influenciadas pela sequência de processamento. Os revestimentos formados sobre os dois tipos de substrato tiveram comportamentos semelhantes, a não ser na sequência

CA, onde o maior teor de cromo na superfície sobre a liga tratada levou a um aumento significativo na espessura e dureza do revestimento.

O processamento das superfícies em etapa única ou em duas etapas também influenciou de forma significativa a dureza dos revestimentos. Menor dureza foi medida nos revestimentos processados em etapa única e foram formados revestimentos com interfaces menos regulares. Entretanto é importante realçar que nas condições de testes realizadas, a dureza dos revestimentos é consideravelmente inferior ao esperado para os óxidos de Al e Cr, resultado da forte contaminação dos óxidos por outros elementos que diminuem sua dureza.

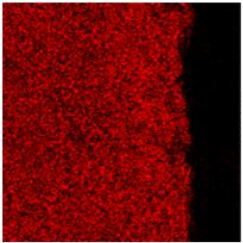
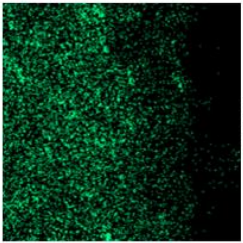
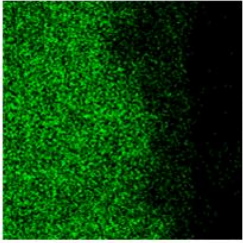
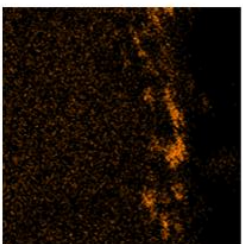
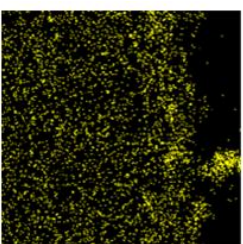
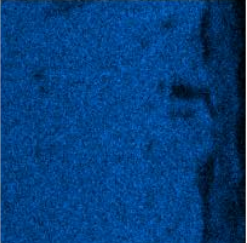
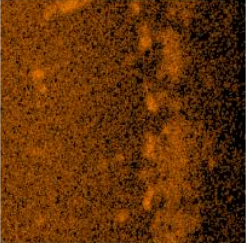
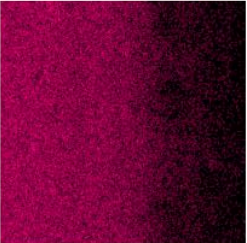
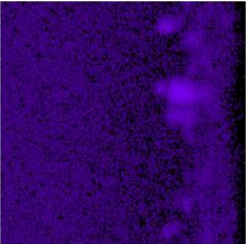
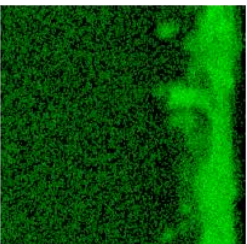
A microestrutura inicial da liga de Ni gera grande impacto nas características dos revestimentos. As superfícies formadas sobre a liga tratada apresentam maiores espessuras e durezas com relação às amostras com a liga fundida, mantendo-se menor dureza para a condição de processamento com etapa única nos dois casos. Estes resultados mostram que a maior uniformidade da estrutura do substrato tem influencia direta na eficiência do processamento. A constituição dos revestimentos difundidos também é semelhante para as duas ligas, com a presença de duas regiões e de precipitados junto à superfície externa.

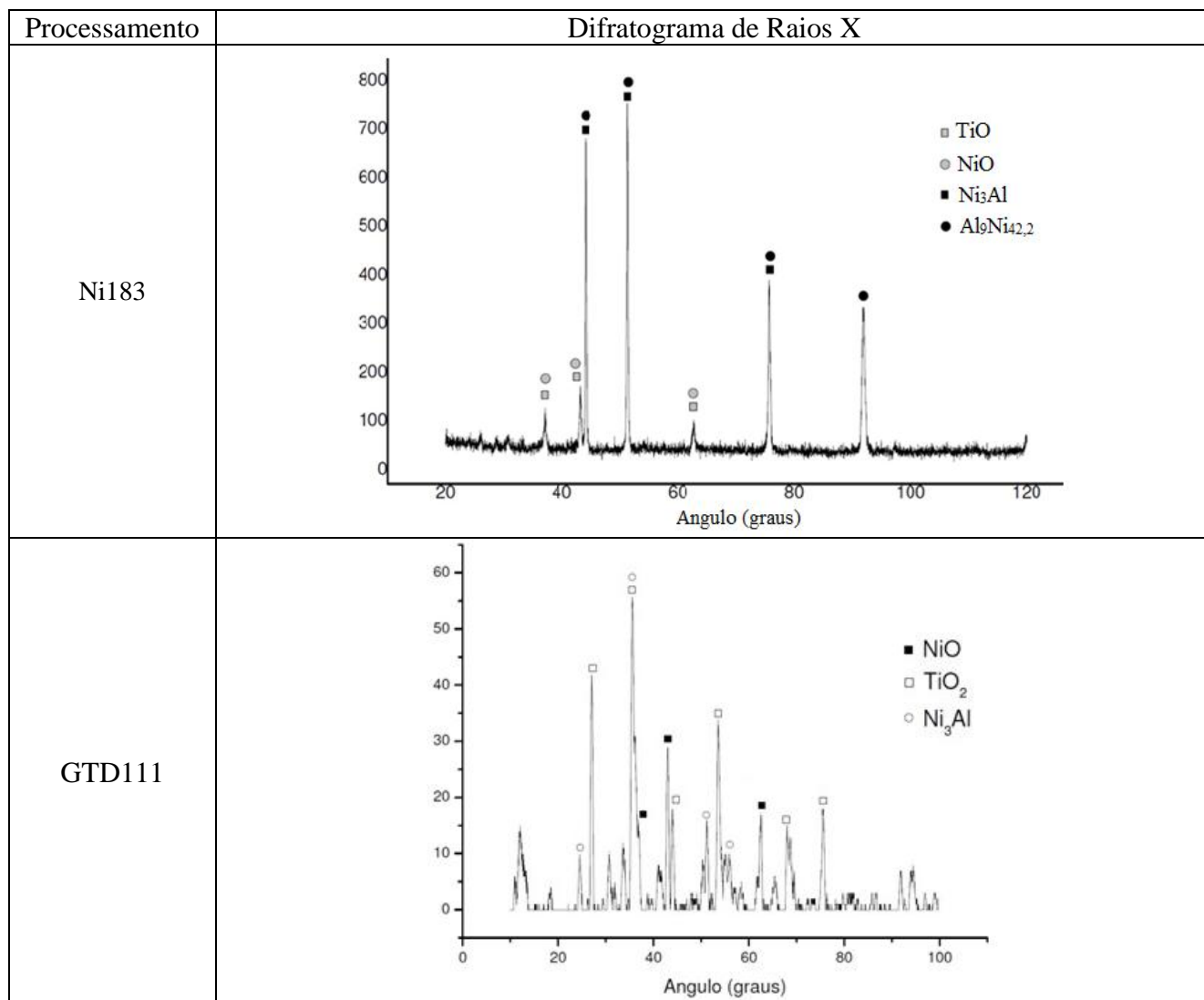
Nas superfícies codepositadas sobre a liga tratada o Cr não forma uma camada bem definida e a presença de Ti e Ni no revestimento é mais intensa. Em todas as sequências de processamento se observa uma dispersão de Al por todo o revestimento.

As fases identificadas são similares para os dois substratos, **Tabela 18**. Em ambos os revestimentos se identificam aluminetos de Ni e os óxidos de Ni e Ti.



**Tabela 17** - Mapeamento químico dos revestimentos EU

Processamento	Ni	Ti	Cr	Al	O
Ni183	 Ni Kα1	 Ti Kα1	 Cr Kα1	 Al Kα1	 O Kα1
GTD111	 Ni Kα1	 Ti Kα1	 Cr Kα1	 Al Kα1	 O Kα1

**Tabela 18** - Difratomogramas de Raios X dos revestimentos EU

A sequência de processamento e a condição do substrato interferem nas características de superfície, medidas pela espessura, composição química e fases presentes.

A estrutura menos uniforme permite a formação de caminhos de difusão para o interior do material, o que interfere na espessura final do revestimento. A espessura também é influenciada pela sequência de processamento e os resultados sugerem que quando se privilegia a deposição de Al, a condição do substrato tem menor impacto na espessura do revestimento. Entretanto, se identifica a formação de aluminetos diferentes.

#### 7.4 ESTABILIDADE EM ELEVADA TEMPERATURA - 1100°C

A estabilidade das superfícies processadas foi avaliada após a exposição das amostras a 1100°C por 1 hora, em forno sem controle de atmosfera. A exposição à temperatura de 1100°C deve impactar nos óxidos e nas características dos revestimentos em consequência do favorecimento dos mecanismos de difusão nesta temperatura elevada. Os resultados mostram que em todas as condições processadas ocorreu uma maior definição das camadas, com o Al se concentrando na interface com o substrato e o Cr junto da superfície. Destaca-se que o Ti, que difundiu do substrato, também concentra-se na superfície externa.

A exposição a 1100°C provoca alterações nos revestimentos processados, causando uma reorganização das camadas dos revestimentos, acompanhada pela interação entre os elementos, permitindo a formação de novas fases. Os elementos assumem uma configuração similar nas camadas dos revestimentos depois da exposição à temperatura, independente do substrato utilizado ou da sequência de processamento, mas na liga tratada as camadas desses elementos são mais espessas e contêm maior quantidade dos elementos (pode-se perceber no mapeamento químico que a intensidade da coloração das camadas dos elementos é maior para a liga tratada). Maior detalhamento do comportamento dos revestimentos difundidos em temperatura se faz necessário para avaliação das mudanças observadas e do desempenho à oxidação.

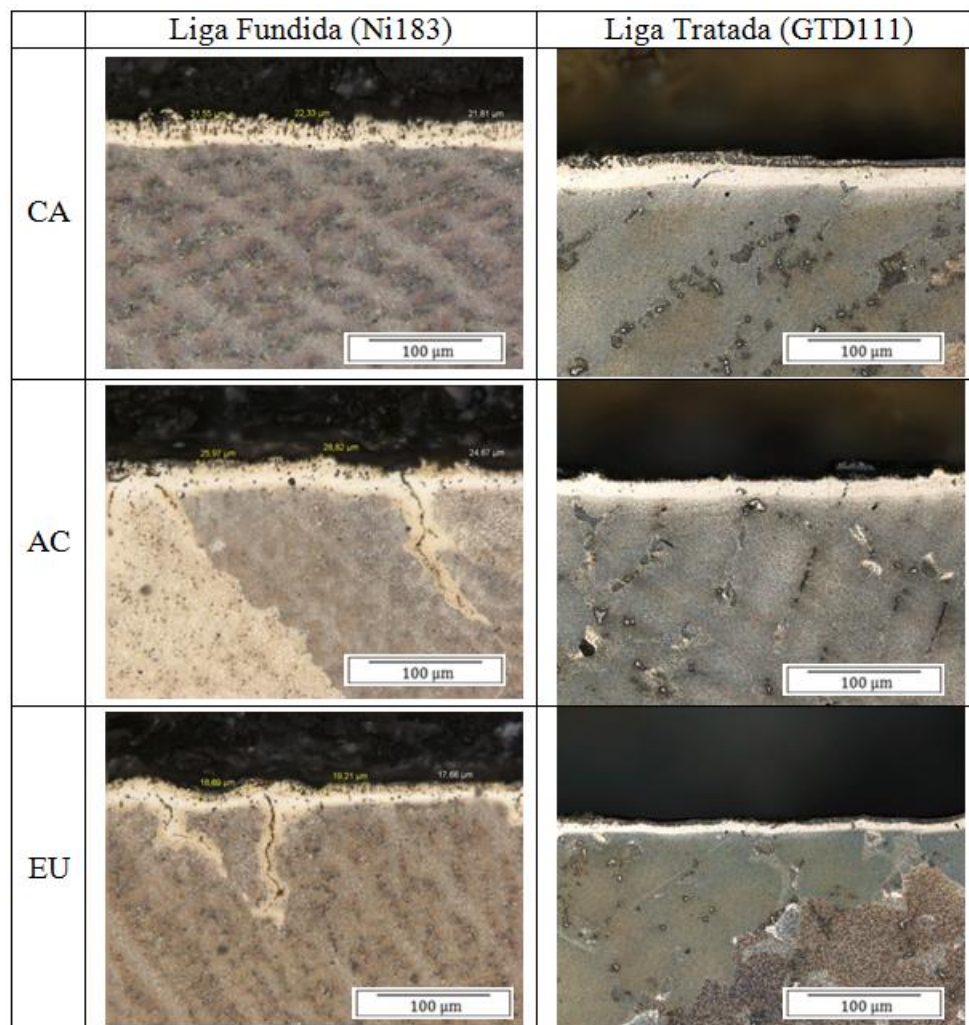
A **Tabela 19** mostra as espessuras e durezas dos revestimentos antes e depois da exposição à 1100°C. Na liga fundida, a espessura das superfícies processadas com duas etapas aumentou depois da exposição à temperatura e a dureza não sofreu mudança significativa. A superfície processada por etapa única teve uma redução na espessura e aumento na dureza do revestimento. Na liga tratada, todas as superfícies tiveram a espessura dos revestimentos reduzida, sem alteração significativa em suas durezas. As variações de espessura são resultado da difusão facilitada pela temperatura, tanto no sentido do substrato (difusão do Al) quanto no sentido do revestimento (difusão de Cr, Ti e Ni).

Após a exposição à temperatura elevada, as camadas dos revestimentos de ambos os substratos ficaram mais definidas e com menos ondulações (**Tabela 20**); a liga fundida apresenta alguns caminhos de difusão para dentro do substrato, que não estão presentes na liga tratada. Os revestimentos sobre o substrato GTD111 apresentam interface mais regular que os revestimento sobre o substrato Ni183.



**Tabela 19** - Espessuras e durezas dos revestimentos expostos a 1100°C por 1h

		Liga Fundida (Ni183)		Liga Tratada (GTD111)	
		Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV)
CA	Como Processado	$14,8 \pm 1,6$	$219 \pm 26$	$49,3 \pm 4,9$	$352 \pm 26$
	Exposto à 100°C/1h	$21,9 \pm 0,4$	$224 \pm 11$	$47,3 \pm 2,1$	$351 \pm 14$
AC	Como Processado	$23,3 \pm 0,2$	$244 \pm 9$	$25,8 \pm 2,2$	$310 \pm 17$
	Exposto à 100°C/1h	$26,5 \pm 2,1$	$229 \pm 8$	$15,1 \pm 1,0$	$316 \pm 9$
EU	Como Processado	$32,1 \pm 4,5$	$145 \pm 22$	$33,4 \pm 6,6$	$291 \pm 33$
	Exposto à 100°C/1h	$18,5 \pm 0,8$	$306 \pm 34$	$23,5 \pm 4,8$	$312 \pm 19$

**Tabela 20** - Comparação entre as microestruturas dos revestimentos, depois da exposição à 1100°C por 1h

De um modo geral, o Cr e o Ti migram para a superfície do revestimento e o Al para junto do substrato, como evidencia o mapeamento químico, **Tabela 21**. Em todos os casos ocorreu uma maior definição das camadas dos elementos nos revestimentos.

A exposição a 1100 °C, mesmo pelo período curto de 1 hora, permitiu forte interação entre os elementos presentes. Uma análise dos difratogramas de Raios X (**Tabela 22**) mostra que os aluminetos de Ni passam a estar presentes em todos os revestimentos expostos à alta temperatura. Em consequência à grande afinidade do Al com o Ni se formam fases intermetálicas, em particular a gama linha ( $\gamma'$ ) -  $\text{Ni}_3(\text{Al, Ti})$  [6].

Outro composto comum a quase todos os revestimentos expostos à temperatura é o espinélio  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Este é um indicativo da presença de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiO}$ . Como esse óxido ( $\text{NiO}$ ) cresce rapidamente, consome o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e forma  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  como segunda fase, reduzindo o fluxo total de Ni através da camada de óxido [20]. A formação destes óxidos do tipo espinélio é indesejável, pois a elevada quantidade de defeitos na sua estrutura diminui a eficiência contra a oxidação [24].

Em algumas superfícies percebe-se a presença de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mesmo após a exposição à alta temperatura. Esse óxido é estável até aproximadamente 1000°C [19]. A partir dessa temperatura é esperado que ela se transforme no óxido volátil  $\text{CrO}$  ou forme o espinélio. Uma possível explicação para a presença de cromia é que sua reação com o  $\text{NiO}$  para formar o espinélio não esgotou todo o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Não foi identificada a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em nenhuma das condições de processamento, pois o objetivo é mostrar as alterações no revestimento frente às características iniciais das superfícies e a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  já foi confirmada, onde estudos realizados em condições semelhantes às desse trabalho [44,46,50] mostraram a presença da alumina nas superfícies oxidadas. O Al é o elemento mais ativo [50], então existe uma grande possibilidade de um filme de alumina estar sendo formado, sendo necessário difração de Raios X de baixo ângulo para evidenciar sua presença.

Tabela 21 - Mapeamento químico dos revestimentos expostos à 1100°C por 1 hora

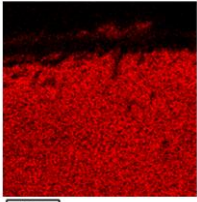
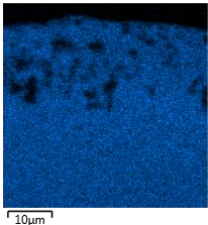
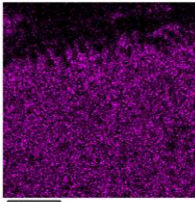
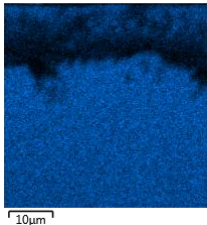
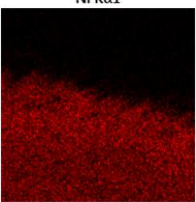
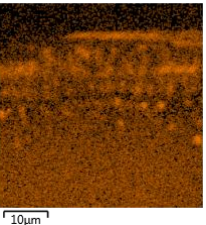
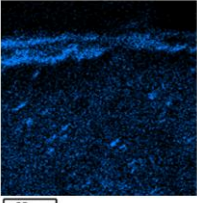
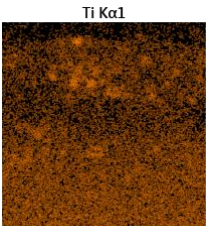
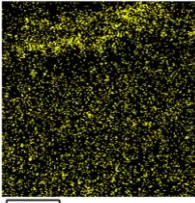
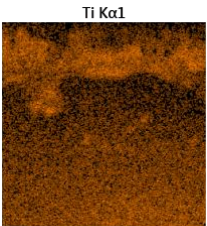
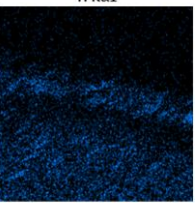
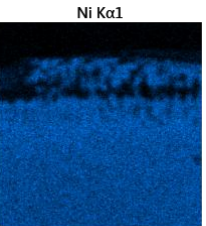
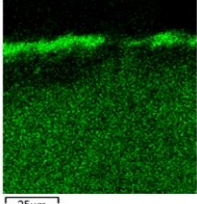
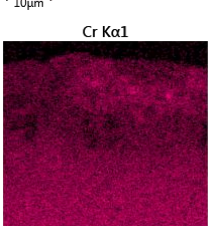
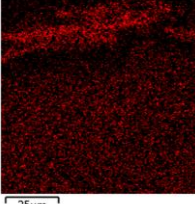
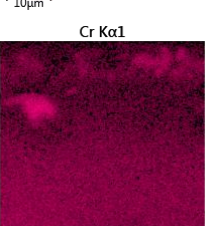
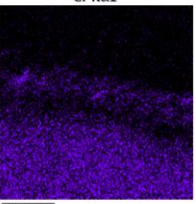
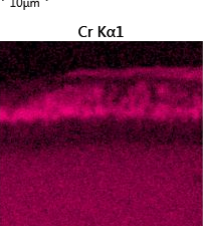
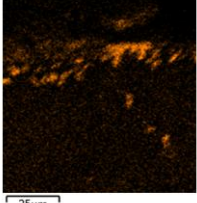
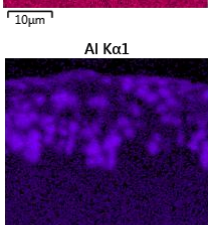
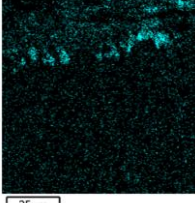
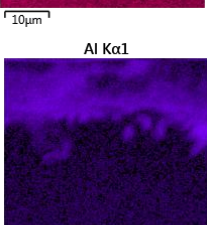
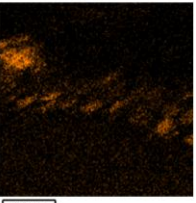
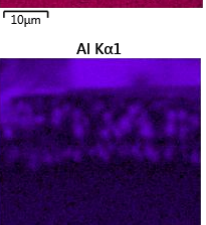
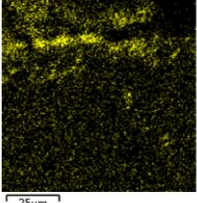
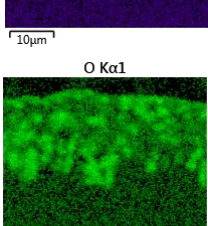
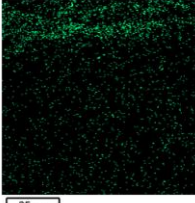
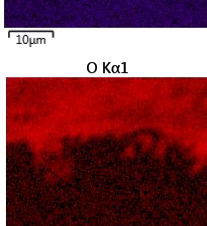
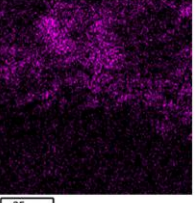
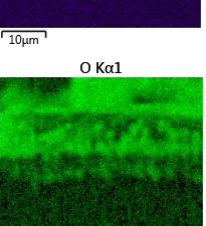
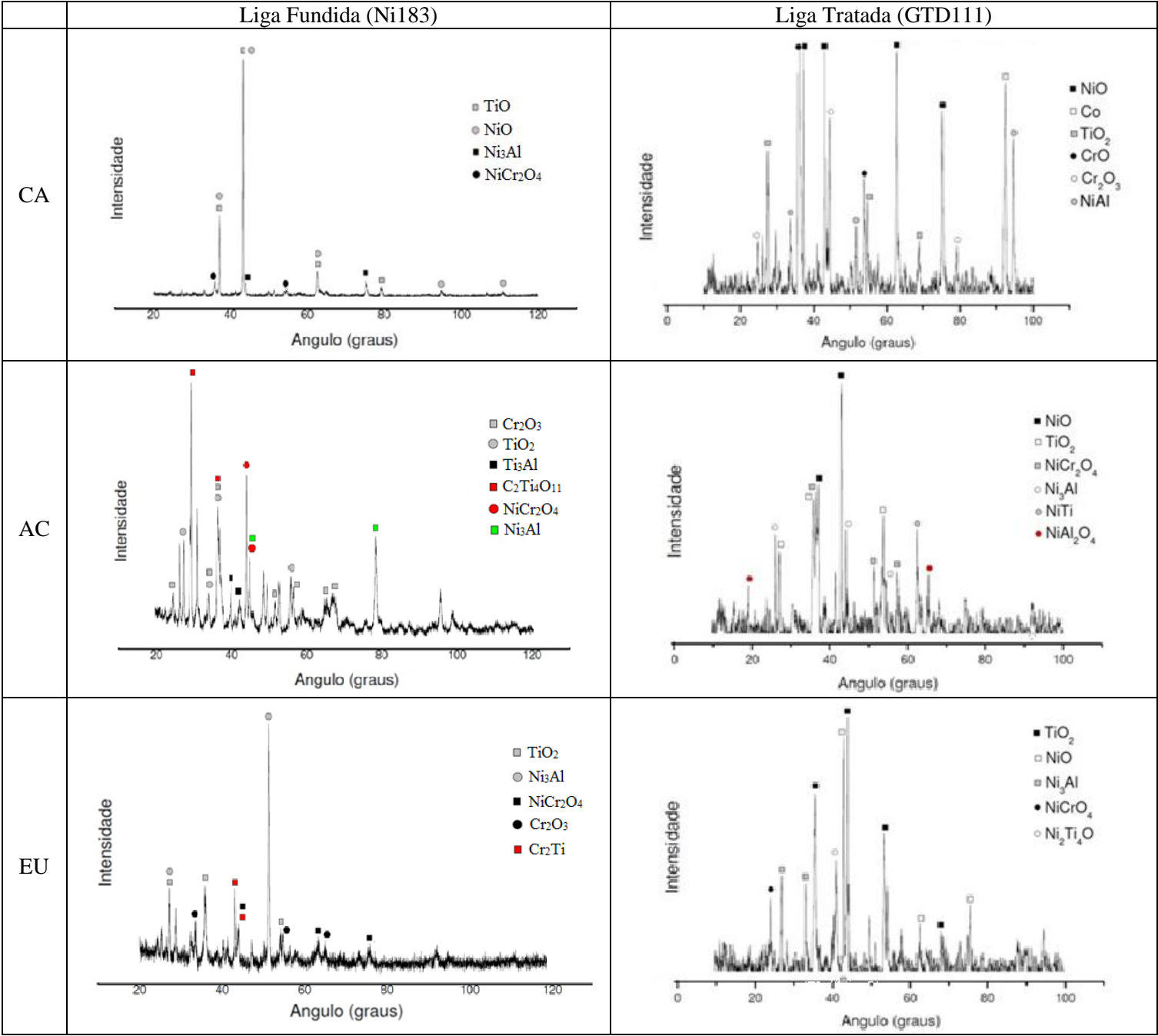
CA		AC		EU	
Ni183	GTD111	Ni183	GTD111	Ni183	GTD111
<div>Ni Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>Ni Kα1</div>  <div>10µm</div>	<div>Ni Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>Ni Kα1</div>  <div>10µm</div>	<div>Ni Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>Ti Kα1</div>  <div>10µm</div>
<div>Ti Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>Ti Kα1</div>  <div>10µm</div>	<div>Ti Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>Ti Kα1</div>  <div>10µm</div>	<div>Ti Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>Ni Kα1</div>  <div>10µm</div>
<div>Cr Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>Cr Kα1</div>  <div>10µm</div>	<div>Cr Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>Cr Kα1</div>  <div>10µm</div>	<div>Cr Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>Cr Kα1</div>  <div>10µm</div>
<div>Al Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>Al Kα1</div>  <div>10µm</div>	<div>Al Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>Al Kα1</div>  <div>10µm</div>	<div>Al Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>Al Kα1</div>  <div>10µm</div>
<div>O Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>O Kα1</div>  <div>10µm</div>	<div>O Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>O Kα1</div>  <div>10µm</div>	<div>O Kα1</div>  <div>25µm</div>	<div>O Kα1</div>  <div>10µm</div>



Tabela 22 - Difrátogramas de Raios X dos revestimentos expostos à 1100°C por 1 hora



## SEGUNDA PARTE - EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA

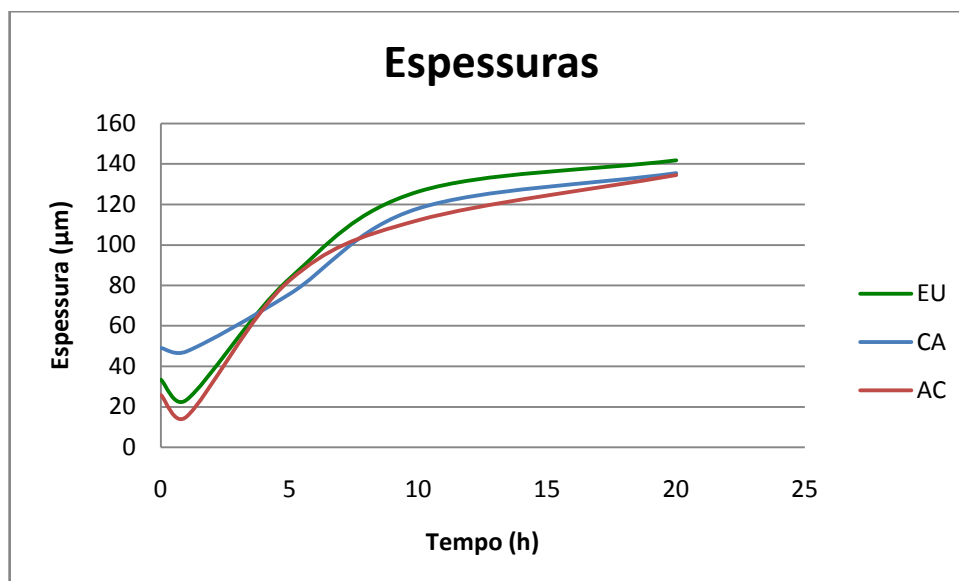
### 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação iniciou pela exposição da liga de Ni sem revestimento a 1100°C por diferentes tempos. Analisando as imagens do mapeamento químico (em anexo), pode-se perceber que ocorre uma estratificação dos elementos com maior afinidade com o oxigênio presentes na liga e um mesmo padrão na distribuição desses elementos nas camadas é notado: a camada de Al encontra-se junto do substrato, as camadas de Cr e Ti encontram-se na região mais externa do revestimento e o Ni está disperso por todo o revestimento.

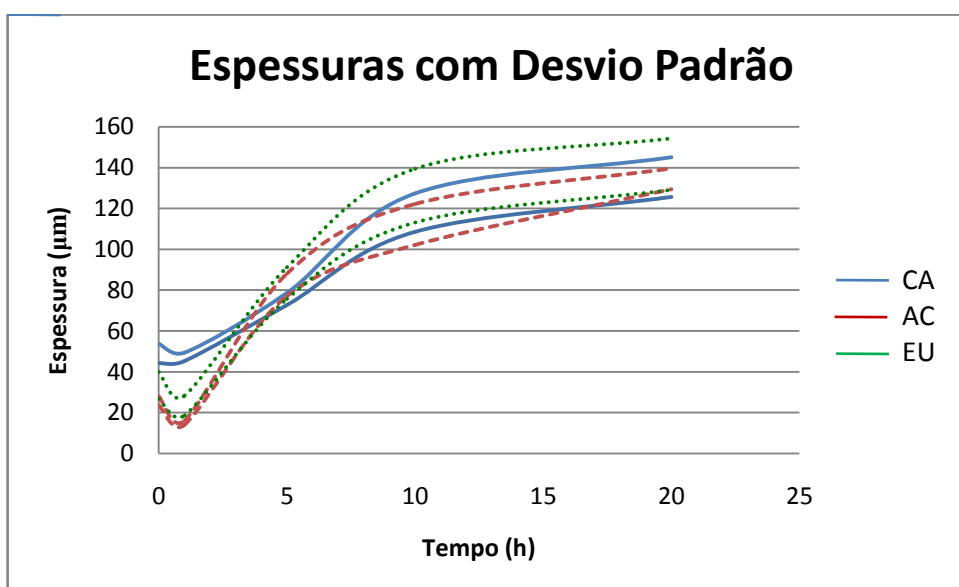
As micrografias dos revestimentos obtidos com os tratamentos assemelham-se muito às micrografias obtidas em um estudo recente [46], que expôs três superligas de Ni a 1000°C por 100h. Comparando os resultados desse estudo e do trabalho aqui apresentado, podemos inferir que os revestimentos formados no substrato, tanto na condição de homogeneizado quanto na condição de oxidado nos diferentes tempos, apresentam camadas de óxidos de alumínio, cromo, níquel e titânio (também encontrados em estudos semelhantes [44,50]).

#### 8.1 COMPORTAMENTO DOS REVESTIMENTOS À 1100°C

Todos os revestimentos exibem uma variação parabólica da espessura com o tempo de exposição, logo após uma pequena perda de espessura ao fim de 1 hora a 1100°C, **Figura 26**. Este é um comportamento típico de crescimento por difusão da camada de óxidos, de acordo com a teoria de Wagner [47], apesar de os revestimentos não apresentarem uma camada de óxidos bem definida. Observa-se que a maior espessura é medida no revestimento processado em etapa única e que este revestimento também exibem a maior dispersão de resultados, **Figura 27**.



**Figura 26** - Espessuras das superfícies em função do tempo



**Figura 27** - Espessuras das superfícies em função do tempo, considerando o desvio padrão

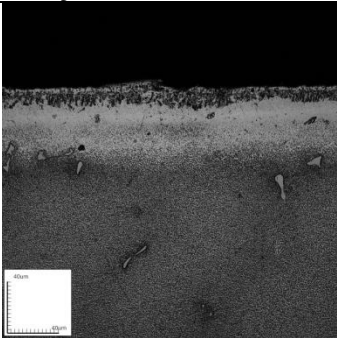
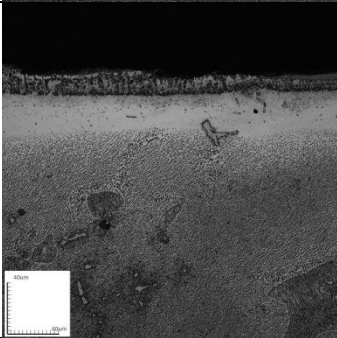
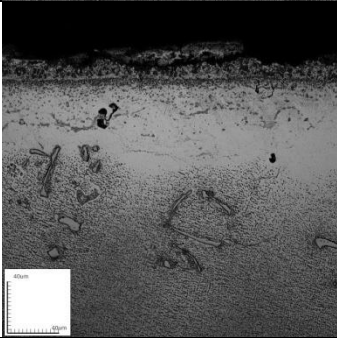
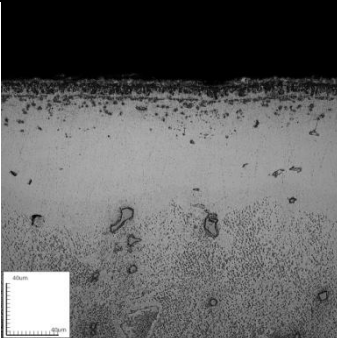
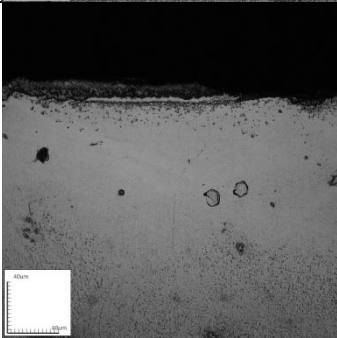
A composição da superfície varia em função do tempo de exposição, que é acompanhado pela variação da porcentagem de cada elemento.

## 8.2 SUPERFÍCIE CROMATIZADA E ALUMINIZADA (CA)

A seção transversal de todos os revestimentos da superfície CA (**Tabela 23**) mostra a presença de duas camadas distintas, com uma concentração de fases escuras na superfície externa, associadas à presença de óxidos e um aumento na espessura a partir de 1 hora de exposição à 1100°C.

O efeito do aumento do tempo de exposição na espessura dos revestimentos processados com a sequência CA está apresentado na **Tabela 23**.

**Tabela 23** - Características dos revestimentos CA em função do tempo de exposição à 1100°C

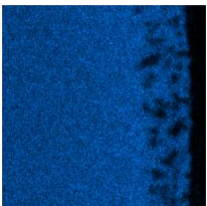
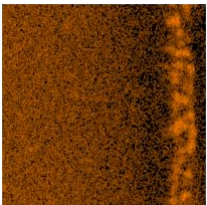
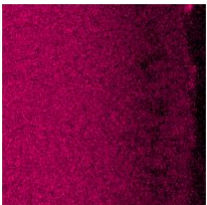
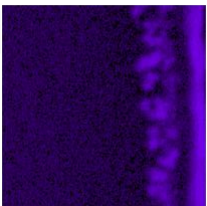
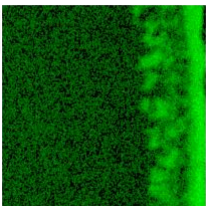
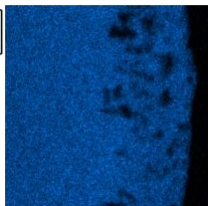
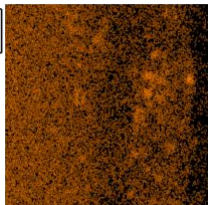
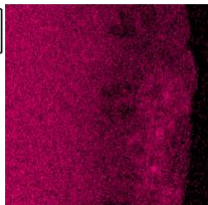
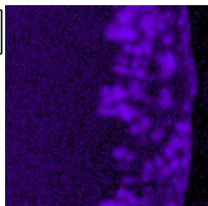
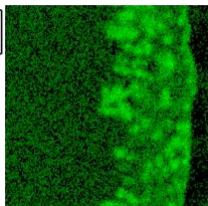
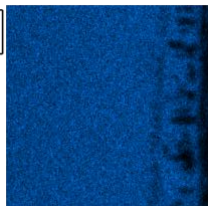
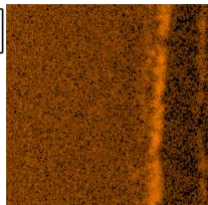
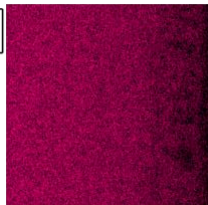
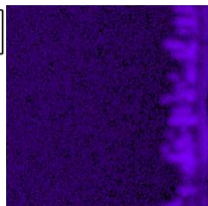
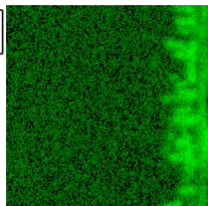
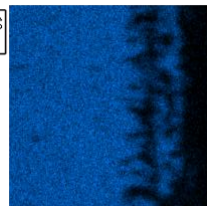
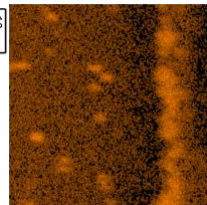
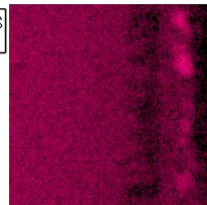
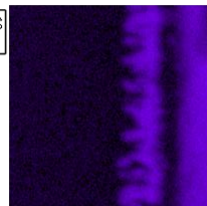
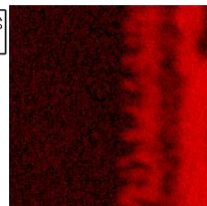
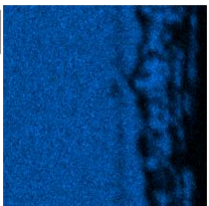
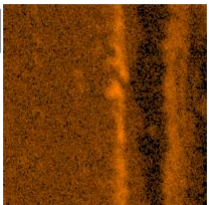
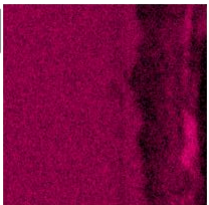
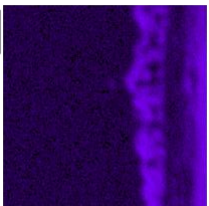
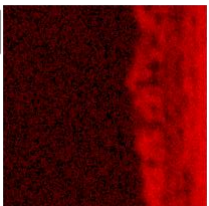
Tempo de Exposição	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Seção Transversal CA
0h	$49,33 \pm 4,87$	
1h	$47,26 \pm 2,11$	
5h	$75,66 \pm 2,96$	
10h	$117,99 \pm 9,41$	
20h	$135,43 \pm 9,72$	

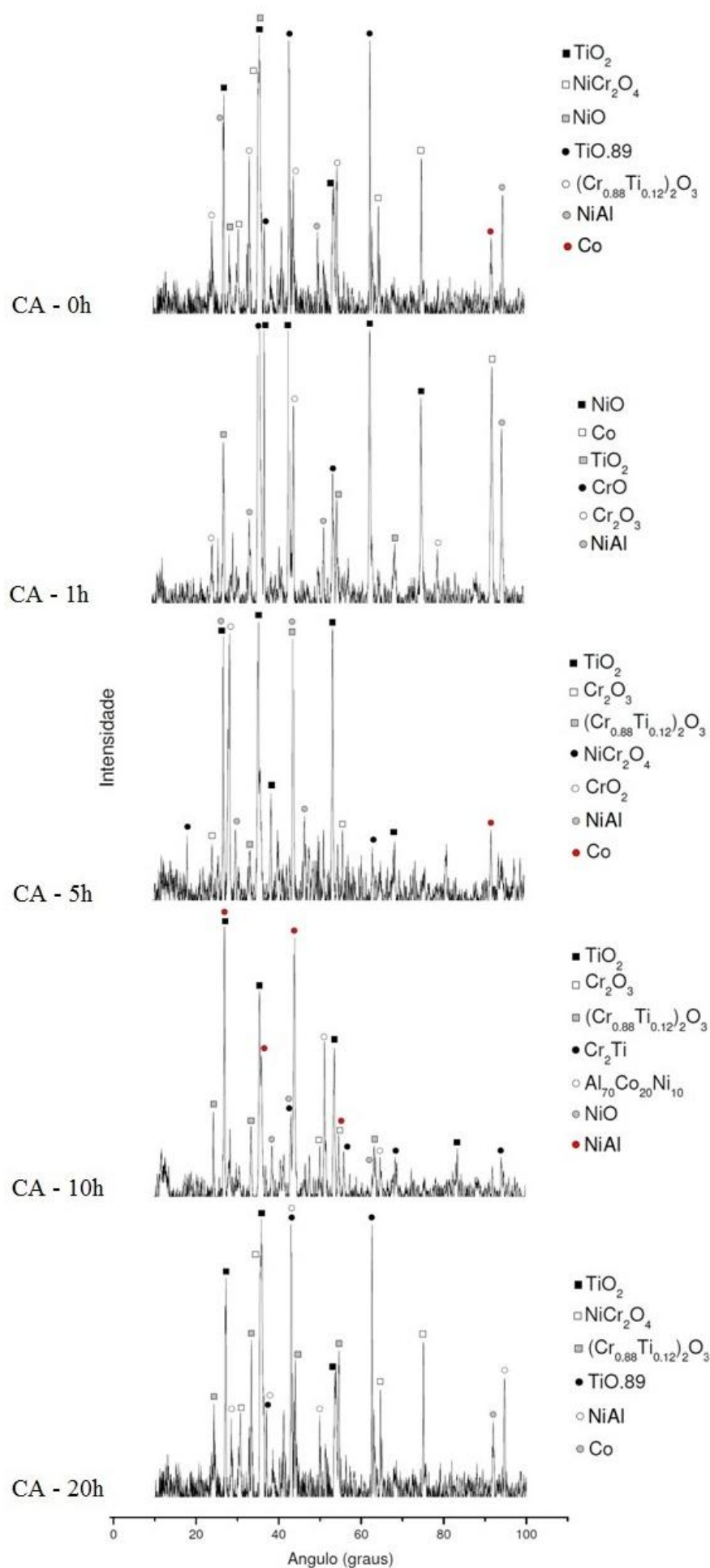


A estratificação dos elementos de liga acompanha a tendência observada na liga de Ni sem revestimento, com o Ti e o Cr se concentrando na superfície externa do revestimento e com o Al permanecendo preferencialmente junto da interface com a liga de Ni. Quanto maior o tempo de exposição à 1100°C, mais evidente é esse comportamento e maior é a estratificação e espessura das camadas (**Tabela 24**). O Ni também tende a difundir do substrato para o revestimento, formando uma camada definida junto à superfície externa ao final de 20h de exposição à temperatura. Esse comportamento é confirmado pelo difratograma de raios x (**Figura 28**), onde pode ser visto o óxido NiO e/ou NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nos revestimentos. O Ni é um elemento muito ativo e captador efetivo de oxigênio [50], mas esse óxido não é estável, sendo reduzido pelo Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente no revestimento e formando o espinélio NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [46]. O perfil químico do oxigênio acompanha o perfil químico do Al, apesar de não ter sido identificada a alumina.

Observa-se que o alumineto NiAl formado no processamento se mantém nas diferentes etapas de exposição. Evidências de atividade nos revestimentos são identificadas pelas alterações nos óxidos presentes. A cromia é identificada em todos os revestimentos (na forma de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou dopada com Ti, na forma de (Cr<sub>0.88</sub>Ti<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e seu crescimento é controlado por uma difusão em contra-corrente dos átomos de Cr e O, sendo a difusão *outward* de Cr mais significativa que a difusão *inward* do oxigênio pelos contornos de grão do óxido [34]. Já a presença do CrO, nesse caso, não indica a volatilização da cromia, mas sim a presença de uma forma alotrópica do óxido de cromo [31]. Com o decorrer da oxidação, a cromia deveria ter se volatilizado, pois ela é estável até aproximadamente 1000°C [19], e o tratamento foi feito a 1100°C. Uma explicação para a presença da cromia em todos os revestimentos é que o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode estar se formando no resfriamento das superfícies.

Tabela 24 - Mapeamento químico dos revestimentos CA em função do tempo de exposição à 1100°C

Tempo de Exposição		Mapeamento Químico CA				
0h	<div><p>Ni Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Ti Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Cr Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Al Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>O Ka1</p><p>10µm</p></div>					
1h	<div><p>Ni Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Ti Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Cr Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Al Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>O Ka1</p><p>10µm</p></div>					
5h	<div><p>Ni Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Ti Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Cr Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Al Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>O Ka1</p><p>10µm</p></div>					
10h	<div><p>Ni Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Ti Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Cr Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Al Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>O Ka1</p><p>10µm</p></div>					
20h	<div><p>Ni Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Ti Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Cr Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>Al Ka1</p><p>10µm</p></div> <div><p>O Ka1</p><p>10µm</p></div>					

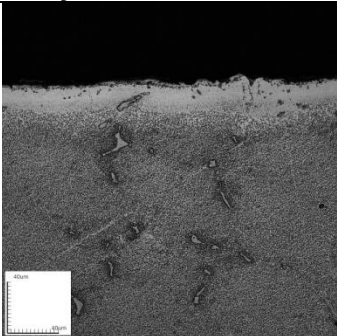
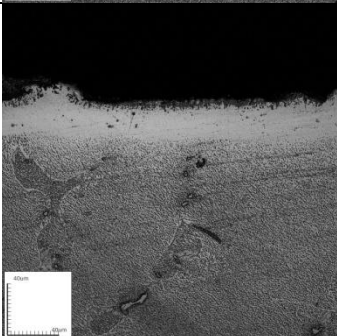

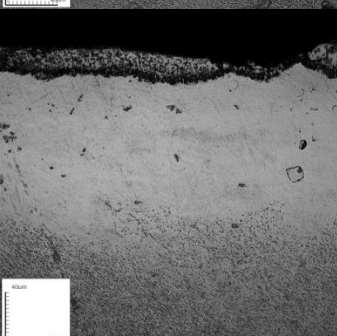
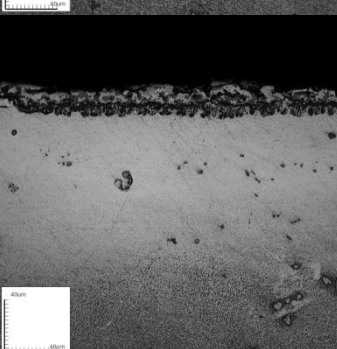


**Figura 28** - Difratomogramas de raios x das superfícies CA em função do tempo de exposição à 1100°

### 8.3 SUPERFÍCIE ALUMINIZADA E CROMATIZADA (AC)

A seção transversal dos revestimentos AC (**Tabela 25**) também mostra o aumento de espessura do revestimento constituído por duas camadas bem definidas, sendo a inferior mais espessa e a superfície mais externa composta por uma maior densidade de fases mais escuras associadas à presença de óxidos.

**Tabela 25** - Características dos revestimentos AC em função do tempo de exposição à 1100°C

Tempo de Exposição	Espessura (μm)	Seção Transversal AC
0h	$25,76 \pm 2,19$	
1h	$15,11 \pm 1,01$	
5h	$82,46 \pm 5,48$	
10h	$112,22 \pm 10,80$	
20h	$134,45 \pm 5,13$	

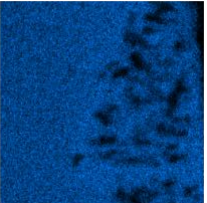
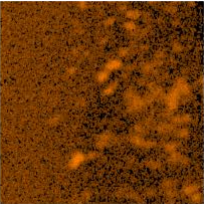
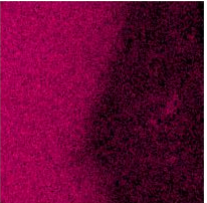
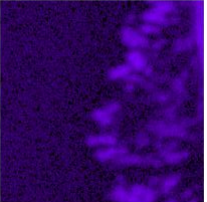
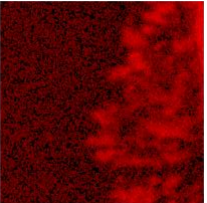

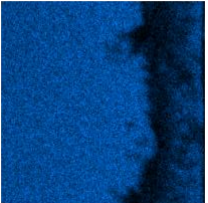
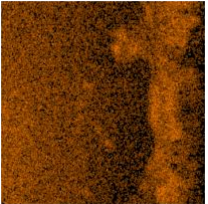
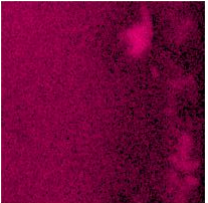
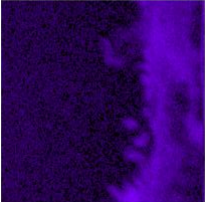
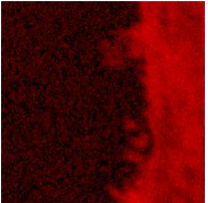
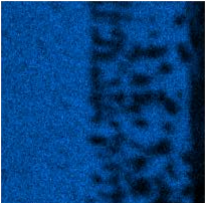
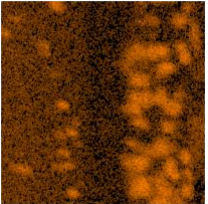
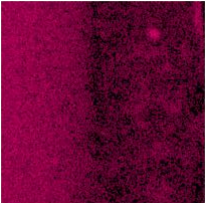
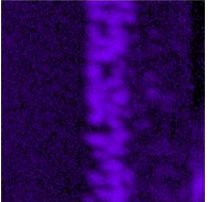
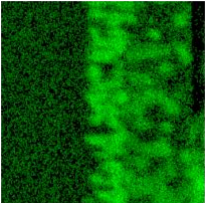
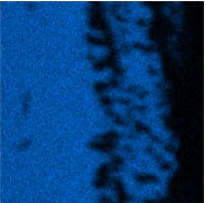
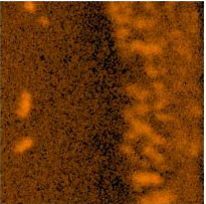
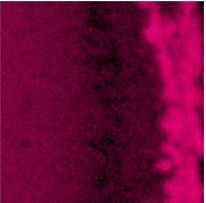
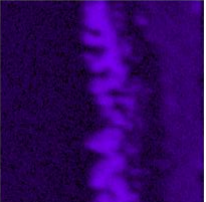
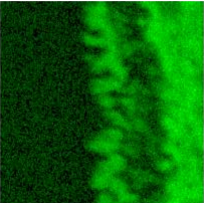




O mapeamento químico (**Tabela 26**) mais uma vez mostra a estratificação dos elementos já mencionada anteriormente, com a presença de Ti e Cr se concentrando nas camadas mais externas do revestimento. Antes da exposição à temperatura o Al encontrava-se disperso pelo revestimento mas, a partir de 1 hora exposto à 1100°C, difundiu para junto do substrato formando uma camada definida e cada vez mais espessa, à medida que o tempo de exposição aumentou. Os aluminetos  $\text{Ni}_3\text{Al}$  formados no processamento da superfície se mantêm ao longo da exposição a 1100°C.

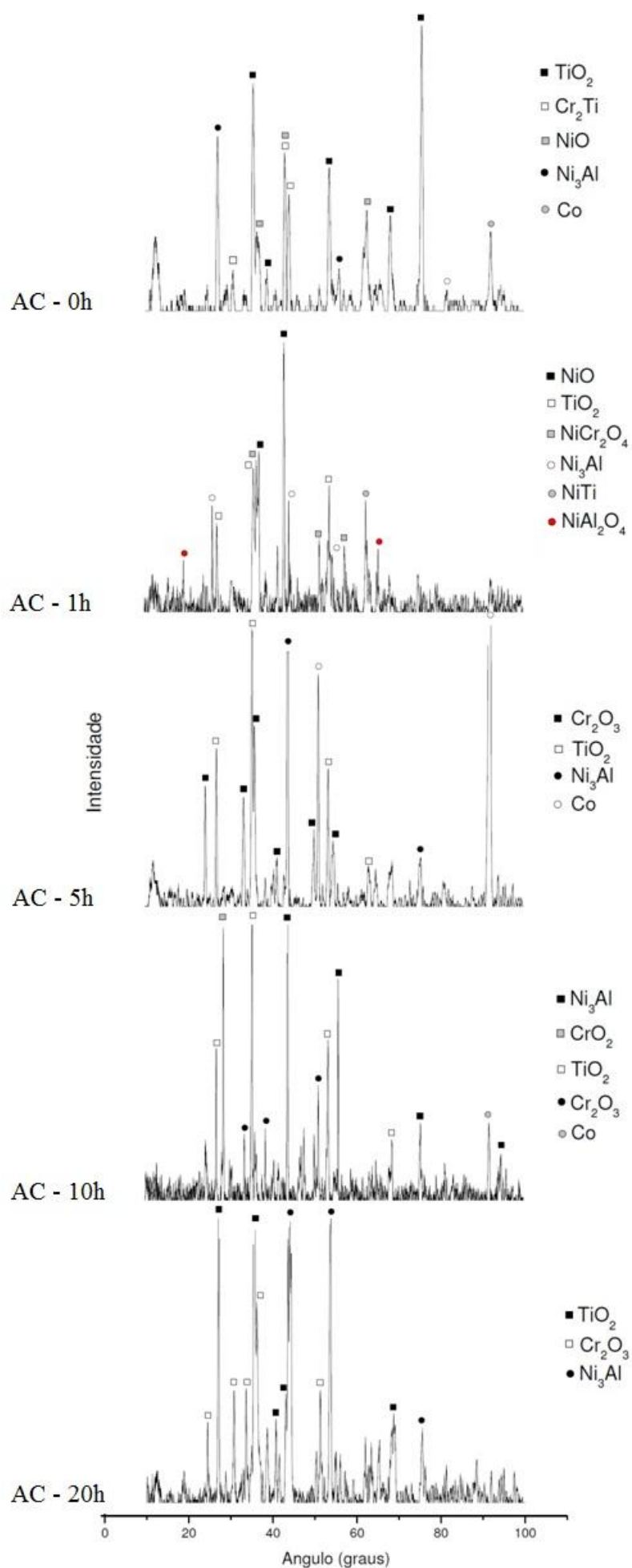
É possível observar que, com o aumento do tempo de exposição, o óxido de Ni não é mais identificado, sendo que nos maiores tempos apenas  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  se identificam nas condições de análise.

É interessante observar que a intensidade da presença do Al é principalmente acompanhada pela intensidade do mapa de oxigênio. A presença dos óxidos de Ni e de Ti é confirmada pelo difratograma de Raios X, **Figura 29**, e pela concentração de Ni e de Ti em regiões distintas da superfície, sempre acompanhada por oxigênio. Novamente se identifica a presença de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que provavelmente se formou no resfriamento.



Tabela 26 - Mapeamento químico dos revestimentos AC em função do tempo de exposição à 1100°C

Tempo de Exposição		Mapeamento Químico AC				
0h		Ni Kα1	Ti Kα1	Cr Kα1	Al Kα1	O Kα1
						
						
						
						
10h		Ni Kα1	Ti Kα1	Cr Kα1	Al Kα1	O Kα1
						
						
						
5h		Ni Kα1	Ti Kα1	Cr Kα1	Al Kα1	O Kα1
1h		Ni Kα1	Ti Kα1	Cr Kα1	Al Kα1	O Kα1
20h		Ni Kα1	Ti Kα1	Cr Kα1	Al Kα1	O Kα1



**Figura 29** - Difrátogramas de raios x das superfícies AC em função do tempo de exposição à 1100°

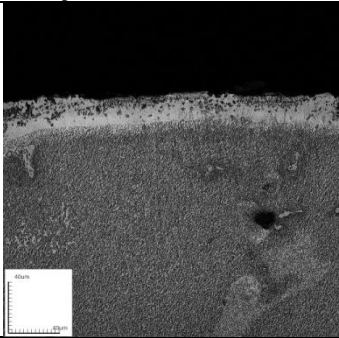
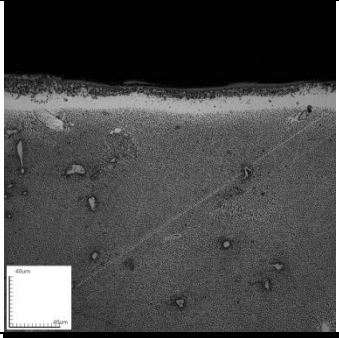
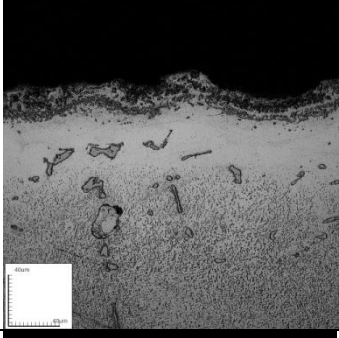
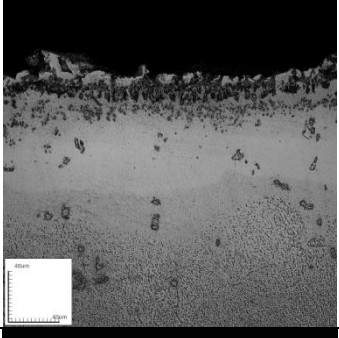
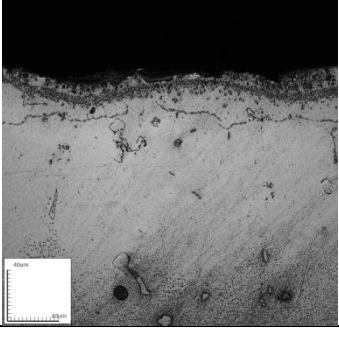


#### 8.4 SUPERFÍCIE PROCESSADA POR ETAPA ÚNICA (EU)

A seção transversal da superfície EU (**Tabela 27**) também apresenta duas camadas, mas a camada mais externa, onde concentram-se a maior parte das fases oxidadas escuras, agora é um pouco mais espessa do que nos revestimentos formados pela codeposição em duas etapas.

Esta maior quantidade de óxidos pode explicar uma eventual quebra do revestimento e a redução de espessura medida ao fim de 1 hora de exposição. Trincas longitudinais observadas após 20 horas de exposição a 1100°C sugerem que um deslocamento do revestimento pode ocorrer quando se expõem as amostras a temperatura por maiores períodos de tempo.

**Tabela 27** - Características dos revestimentos EU em função do tempo de exposição à 1100°C

Tempo de Exposição	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Seção Transversal EU
0h	$33,39 \pm 6,55$	
1h	$23,47 \pm 4,76$	
5h	$83,40 \pm 7,68$	
10h	$126,29 \pm 13,18$	
20h	$141,67 \pm 12,59$	

Na superfície que foi processada por etapa única, antes da exposição à temperatura, havia muito pouco Cr presente (**Tabela 28**), sugerindo que apenas o Al foi depositado. O Al estava inicialmente disperso no revestimento e conforme o tempo de exposição à 1100°C aumentou, se concentra em uma camada bem definida junto ao substrato, mais espessa a cada período de exposição. A concentração de oxigênio acompanha a concentração de Al.

A exposição a 1100°C provoca uma concentração de Cr junto da superfície externa, junto com o Ti, com o aumento do tempo de exposição. Novamente os mapas sugerem uma forte associação do Al com o oxigênio, apesar de não se ter identificado alumina.

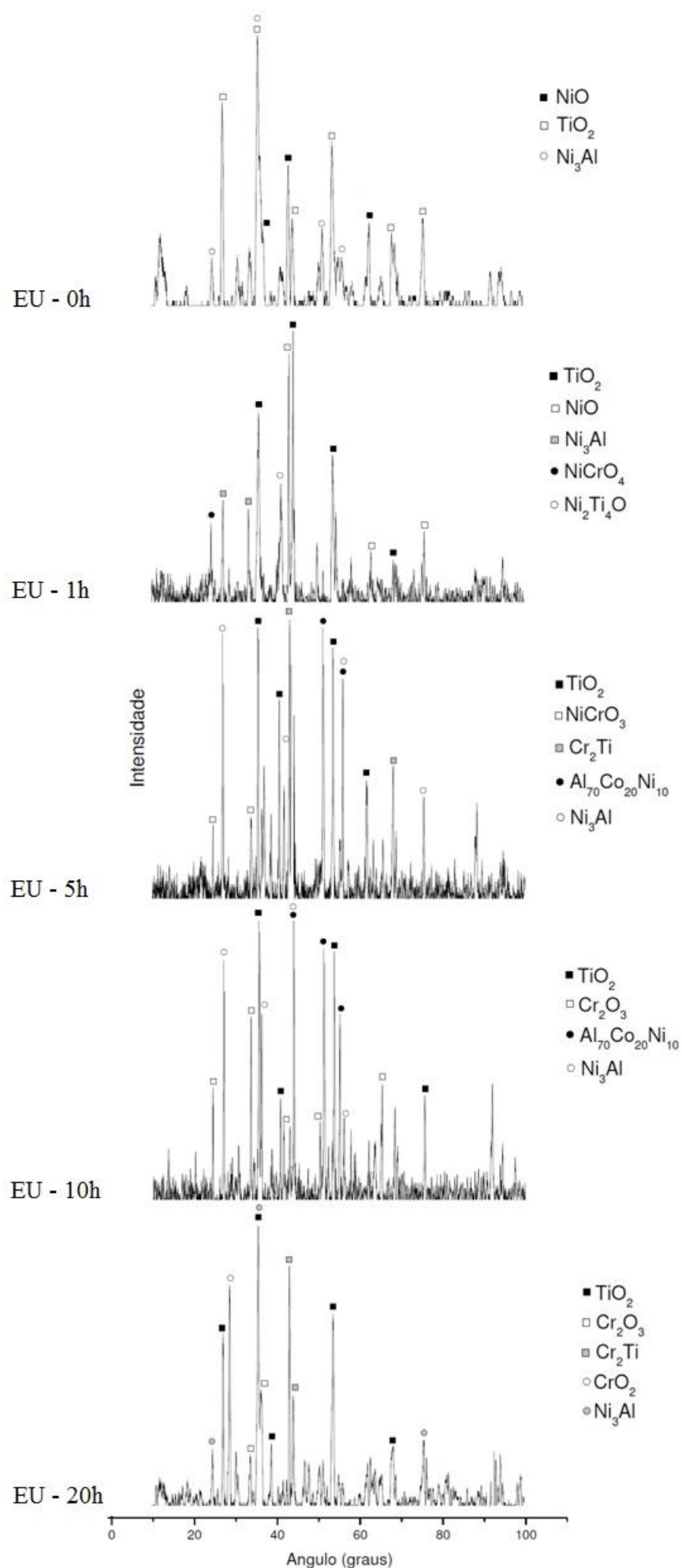
Novamente se observa a concentração de Ti e Cr na superfície do revestimento, sustentando a presença de óxidos identificados por difração de Raios X (**Figura 30**). Em contraste com as demais condições de deposição, também ocorre a concentração de Ti abaixo da camada rica e Al.

O alumineto  $\text{Ni}_3\text{Al}$  formado no processamento da superfície se mantém nos diferentes tempos de exposição a 1100°C.

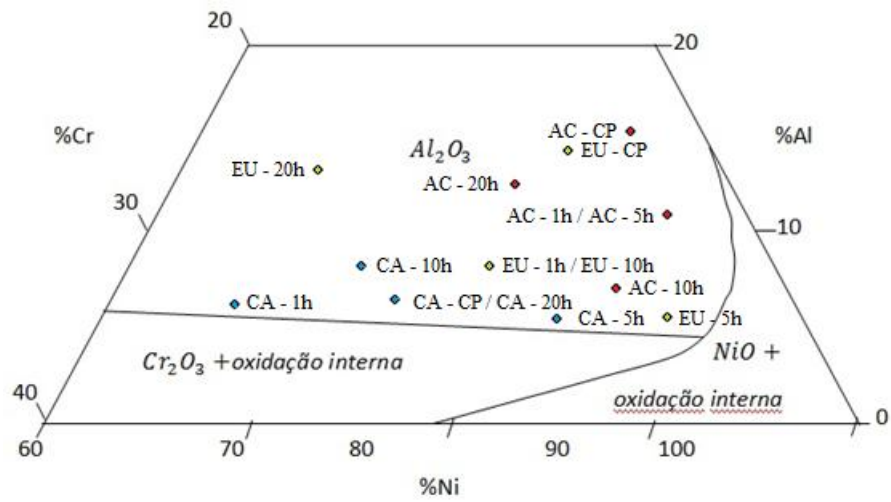
Não foram encontrados indícios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em nenhuma superfície processada. O mapa esquemático que mostra o tipo de óxido formado no sistema NiCrAl para temperaturas entre 1000-1200°C (**Figura 31**) mostra que todas as composições de *pack* mistura utilizadas deveriam favorecer a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . É provável, então, que todos os revestimentos tenham formado alumina, mas é necessário uma caracterização adicional, como difração de Raios X de baixo ângulo, para identificá-la.

Tabela 28 - Mapeamento químico dos revestimentos EU em função do tempo de exposição à 1100°C

Tempo de Exposição		Mapeamento Químico EU				
0h	<div><div>Ni Kα1</div><div>Ti Kα1</div><div>Cr Kα1</div><div>Al Kα1</div><div>O Kα1</div></div>					
1h	<div><div>Ni Kα1</div><div>Ti Kα1</div><div>Cr Kα1</div><div>Al Kα1</div><div>O Kα1</div></div>					
5h	<div><div>Ni Kα1</div><div>Ti Kα1</div><div>Cr Kα1</div><div>Al Kα1</div><div>O Kα1</div></div>					
10h	<div><div>Ni Kα1</div><div>Ti Kα1</div><div>Cr Kα1</div><div>Al Kα1</div><div>O Kα1</div></div>					
20h	<div><div>Ni Kα1</div><div>Ti Kα1</div><div>Cr Kα1</div><div>Al Kα1</div><div>O Kα1</div></div>					



**Figura 30** - Difratoogramas de raios x das superfícies EU em função do tempo de exposição à 1100°C



**Figura 31** - Mapa esquemático para a formação de óxidos, com dados inseridos do substrato GTD111

## 9. CONCLUSÃO

- A microestrutura do substrato influencia nas características do revestimento formado, com a estrutura mais uniforme exibindo revestimentos com maiores espessuras e durezas.
- Os revestimentos apresentam um crescimento parabólico quando expostos a 1100°C, típico de um mecanismo de difusão e provocou uma estratificação em termos de composição química; o Al se concentra junto da liga de Ni e o Cr sobre esta camada, junto à superfície mais externa.
- Os aluminetos de Ni formados no processamento se mantiveram durante a exposição a 1100°C .
- A maior presença de Cr, na condição CA, pode ter favorecido a formação de NiAl, encontrado apenas nessa superfície.
- A exposição a 1100°C tende a privilegiar a presença de Cr e Ti na superfície do revestimento, sobre uma camada rica em Al e Ni.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ESKNER, M. *Mechanical Behaviour of Gas Turbine Coatings*. 2004. 72 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2004.
- [2] MILLER, D.M., KUNG, S.C., SCARBERRY, S.D., RAPP, R.A. *Simultaneous Chromizing-Aluminizing Coating of Austenitic Stainless Steels*. *Oxidation of Metals*, Vol 29, p 239p - 254, 1988.
- [3] ASM Metals Handbook, volume 5 – Surface Engineering, p 1690 – 1718.
- [4] KIM, M.T.; HEO, N.H.; SHIN, J.H.; KIM, C.Y. *Simultaneous Chromizing and Aluminizing using Chromium Oxide and Aluminum: (I) on Low Alloy Steel*. Korea Electric Power Resrch Institute. 1999, p 227 – 230.
- [5] XIANG, Z. D.; BURNELL-GRAY, J. S.; DATTA, P. K. *Conditions for Codeposition of Al and Cr on Ni Base Superalloys by Pack Cementation Process*. *Surface Engineering*. Vol. 17, n 4, 2001, p 287 – 294.
- [6] *Desenvolvimento, Propriedades e Aplicações das Superligas de Níquel*. Instituto de Metais não Ferrosos. Disponível em: <http://www.icz.org.br/niquel-superligas.php>. Acesso em 6/fev/2013.
- [7] JOHNSON, W.; KOMAREK, K.; MILLER, E. *Trans. Met. Soc. AIME*, Vol 242, 1968, p 1685.
- [8] VALLE, L. C. M. *Efeitos da Solubilização e do Envelhecimento na Microestrutura e nas Propriedades Mecânicas da Superliga Inconel 178*. 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.



- [9] XIANG, Z. D.; BURNELL-GRAY, J. S.; DATTA, P. K. *Aluminide Coating Formation on Nickel-base Superalloys by Pack Cementation Process*. Journal of Materials Science. 2001, p 5673 – 5682.
- [10] XAVIER, M. D. *Mecanismos de Endurecimento da Superliga Inconel 718*. 11 p
- [11] BIANCO, R.; RAPP, R. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, p 1181–1190.
- [12] BIANCO, R.; HARPER, M. A., RAPP, R. A. *Codepositing Elements by Halide-Activated Pack Cementation*. The Journal of the Minerals. 1991, p 20 - 25.
- [13] MITCHELL, B.S. *An introduction to materials engineering and science for chemical and material engineers*. Wiley, Interscience, 2004.
- [14] SEIGLE, L. L. *Thermodynamics and kinetics of pack cementation process*. *Surface Engineering*. Volume 85, 1984, p 345-369.
- [15] LATIEF, F. H.; KAKEHI, K.; SHERIF E. M. *High Temperature Oxidation Behavior of Aluminide on a Ni-based Single Crystal Superalloy in Different Surface Orientations*. Materials International, 2014.
- [16] CHOUX, C.; KULINSKA, A.J.; CHEVALIER, S. *High Temperature Reactivity of Nickel Aluminide Diffusion Coatings*. Institut Carnot de Bourgogne. 2008, p 01 – 09.
- [17] ESKNER, M.; SANDSTRÖM, R. *Measurement of the ductile-to-brittle transition temperature in a nickel aluminide coating by a miniaturised disc bending test technique*. *Surface and Coatings Technology*, v.165, 2003, p. 71–80.
- [18] SQUILLACE, A.; BONETTI, R., ARCHER, N.J.; YEATMAN, J.A. *The control of the composition and structure of aluminide layers formed by vapour aluminizing*. *Surface and Coatings Technology*. N° 120–121, 1999, p.118–123.
- [19] MICHEL, G.; BERTHOD, P.; MATHIEU, S.; VILASI, M.; STEINMETZ, P. *Chromium Deposition on Cobalt-Based Alloys by Pack-Cementation and Behaviour of*

*the Coated Alloys in High Temperature Oxidation*. Institut Jean Lamour. 2011, p 27 – 33.

[20] BIRKS, N.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. (2<sup>a</sup> Edition), Cambridge: Cambridge University Press, 2006, 338p.

[21] SWADZBA, R.; SWADZBA, L.; WIEDERMANN, J.; HETMANCZYK, M.; WITALA, B. *Characterization of Alumina Scales Grown on a 2nd Generation Single Crystal Ni Superalloy During Isothermal Oxidation at 1050, 1100 and 1150 °C*. *Oxid Met.* 2014, p 198 - 208.

[22] HUSSAIN, N. *Oxidation Behaviour of Superalloys at elevated temperatures under different oxidizing atmospheres*. Institute of Chemical Engineering and Technology University of The Punjab. Lahore, Pakistan, 2000. (Tese)

[23] PRESCOTT, R.; GRAHAM, M.J. *The formation of Aluminum Oxide Scales on High-Temperature Alloys*. *Oxidation of Metals*, 38, 233-254, 1992.

[24] SILVA, R.L. *Influência dos Parâmetros de Difusão de Al em Caixa na Formação de  $\alpha$ -alumina em alta Temperatura sobre Superfícies de Ni e NiCr Aluminizadas*. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia).

[25] CAPLAN, D.; COHEN, M. *Scaling of Fe-26Cr Alloys at 870°–1200°C*. *Journal Electrochem. Soc.*, volume 112, issue 5, 471-477, 1964.

[26] CAPLAN, D.; SPROULE, G. I. *Effect of oxide grain structure on high temperature oxidation of Cr*. *Oxidation of Metals*, 9(5):459–472, 1975.

[27] KOFSTAD, P.; LILLERUD, K.P. J. *Electrochem. Soc.*, 127, 2710, 1980.

[28] KOFSTAD, P.; LILLERUD, K.P. *Oxid. Met.*, 17, 177, 1982.

[29] LILLERUD, K.P.; KOFSTAD, P. *Oxid. Met.*, 17, 127, 182, 1982.

- [30] TEDMON Jr., C. S. *The effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr Alloy*. J. Electrochem. Soc, 113 [8] 766-68 (1966).
- [31] MÄNDAR, H.; UUSTARE, T.; AARIK, J.; TARRE, A.; ROSENTAL, A. *Characterization of Asymmetric Rhombohedral Twin in Epitaxial  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films by X-ray and Electron Diffraction*. Thin Solid Films. 2007, p 4570 - 4579.
- [32] PANG, X.; GAO, K.; VOLINSKI, A. A. *Microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings*. Materials Research Society. 2007, p 3531 - 3537.
- [33] ZUREK, J.; YOUNG, D. J.; ESSUMAN, E.; HÄNSEL, M.; PENKALLA, H. J.; NIEWOLAK, L.; QUADAKKERS, W. J. *Growth and Adherence of Chromia Based Surface Scales on Ni-base Alloys in High- and Low-pO<sub>2</sub> gases*. Materials Science and Engineering. 2008, p 259 - 270.
- [34] TSAI, S.C.; HUNTZ, A. M.; DOLIN, C. *Growth mechanism of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium*. Materials Science and Engineering. 1995, p 6 - 13.
- [35] BIRKS, N., RICKERT, H., J. *Inst. Metals*, 91, 308, 1962.
- [36] HAUGSRUD, R. *On the high-temperature oxidation of nickel*. Corrosion Science. 2002, p 211 - 235.
- [37] LIU, Y.; LIANG, D. *Comment on “Interdiffusion in the b phase region of the Ni–Al–Cr system”*. Scripta Materialia. 2010, p 629 - 631.
- [38] PFEILER, W. (Editor). *Alloy Physics*. Wiley-VCH, 2007.
- [39] GALE, W.F.; TOTEMEIER, T.C. (Editores). *Smithells Metals Reference Book*. Elsevier, 8a Edição, 2004.
- [40] CHATTOPADHYAY, R. *Advanced Thermally Assisted Surface Engineering Processes*. Kluwer Academic Publishers, 2004.

- [41] DAVIS, J. R. (editor). *Handbook Heat Resistant Materials*. ASM, 1997.
- [42] FUJIWARA, K.; HORITA, Z. *Measurement of Intrinsic Diffusion Coefficients of Al and Ni in Ni<sub>3</sub>Al Using Ni/NiAl Diffusion Couples*. Acta Materialia. 2002, p 1571 - 1579.
- [43] JANSSEN, M. M. P. *Diffusion in the Nickel-Rich Part of the Ni-Al System at 1000° to 1300°C; Ni<sub>3</sub>Al Layer Growth, Diffusion Coefficients, and Interface Concentrations*. Metallurgical Transactions. 1972, p 1623 - 1633.
- [44] MAHESH, R. A.; JAYAGANTHAN, R.; PRAKASH, S. *A Study on the Oxidation Behavior of HVOF Sprayed NiCrAlY-0.4 wt.% CeO<sub>2</sub> Coatings on Superalloys at Elevated Temperature*. Materials Chemistry and Physics. 2010, p 449 - 457.
- [45] KOFSTAD, P. *High Temperature Oxidation of Metals*. Wiley, New York, 1966.
- [46] CHEN, J. H.; ROGERS, P. M.; LITTLE, J. A. *Oxidation Behavior of Several Chromia-Forming Commercial Nickel-Base Superalloys*. Oxidation of Metals. 1996, p 381 - 410.
- [47] YOUNG, D. J. *High temperature oxidation and corrosion of metals*. Elsevier Corrosion Series, 2008.
- [48] SVENSSON; H.; ANGENETE, J.; STILLER, K. *Microstructure of oxide scales on aluminide diffusion coatings after short time oxidation at 1050°C*. Surface and Coatings Technology, vol. 177 –178, 2004, p. 152–157.
- [49] SRIVASTAVA, M.; BALARAJU, J. N.; RAVISANKAR, B.; ANANDAN, C.; GRIPS, V. K. W. *High Temperature Oxidation and Corrosion Behaviour of Ni/Ni-Co-Al Composite Coatings*. Applied Surface Science. 2012, p 597 - 607.

- [50] CHOI, S. C.; CHO, H. J.; LEE, D. B. *Effect of Cr, Co, and Ti Additions on the High-Temperature Oxidation Behavior of Ni<sub>3</sub>Al*. *Oxidation of Metals*. 1995, p 109 - 127.
- [51] DA COSTA, W.;GLEESON, B.; YOUNG, D. J. *Co-deposited chromium-aluminide coatings. III. Origins of non-equilibrium effects*. *Surface and Coatings Technology* 88. 1996, p 165 - 171.

## 11. ANEXOS

### 11.1 SUPERFÍCIES PROCESSADAS SEM E COM TITÂNIO NO FORNO

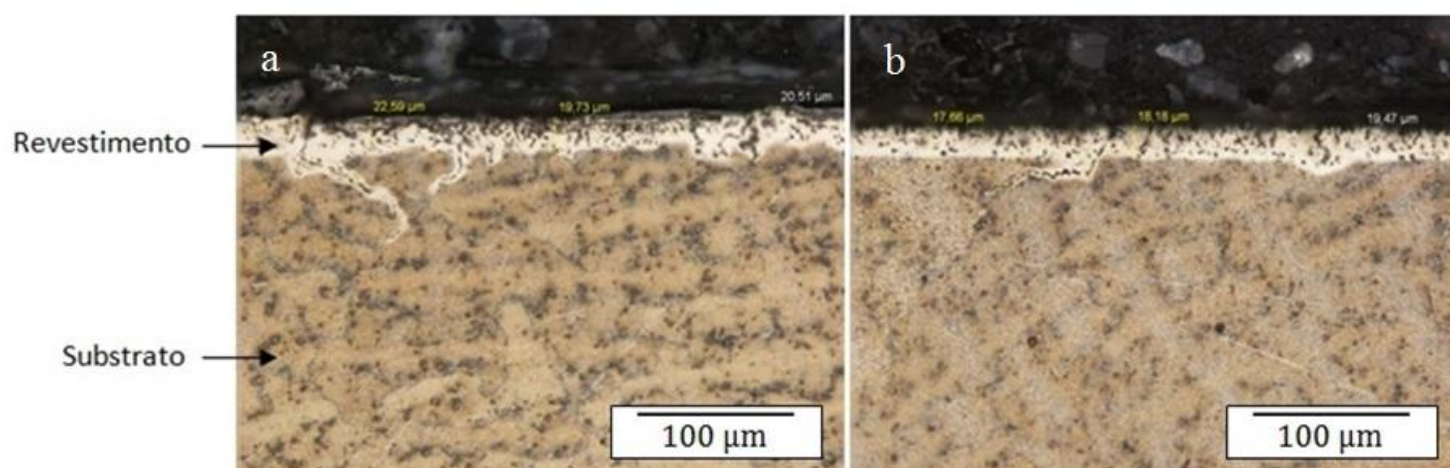
Antes da realização dos processamentos, foi feito o controle do oxigênio no forno, pela realização de processamentos com e sem Ti no forno (o Ti tem grande afinidade com o oxigênio, minimizando sua porcentagem no ambiente), de acordo com a **Tabela 28**.

**Tabela 29** - Teste de controle do oxigênio no forno

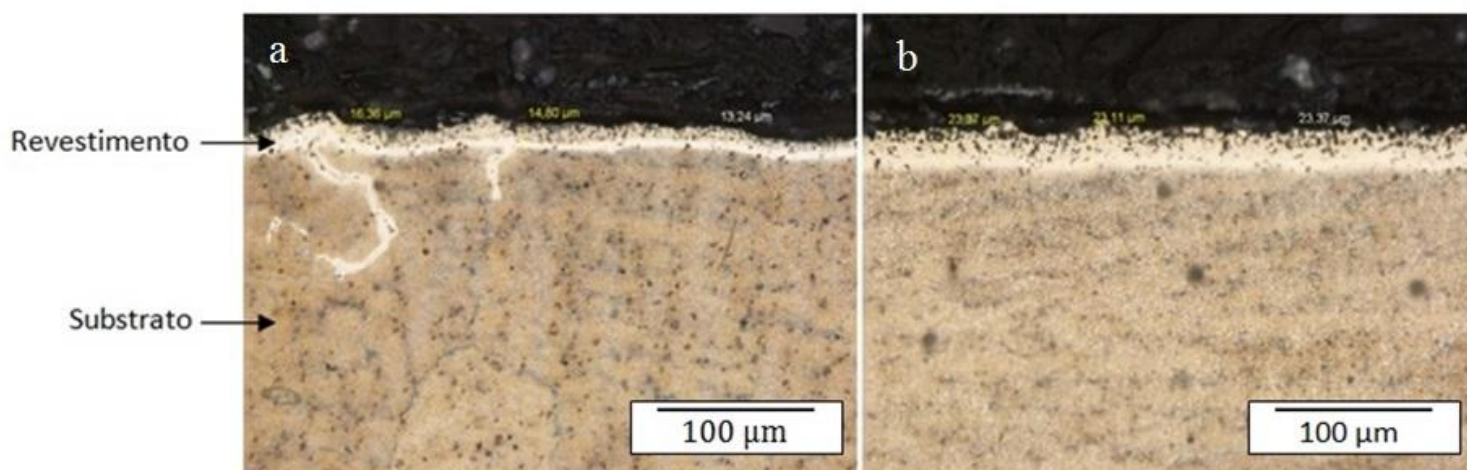
Condições de Processamento
Amostras cromatizadas e depois aluminizadas, sem Ti no forno
Amostras aluminizadas e depois cromatizadas, sem Ti no forno
Amostras cromatizadas e depois aluminizadas, com Ti no forno
Amostras aluminizadas e depois cromatizadas, com Ti no forno

O estudo iniciou pela avaliação das condições de processamento, mais especificamente pela avaliação do ambiente ao qual as amostras foram expostas, pela verificação da quantidade de oxigênio no forno que pudesse influenciar os procedimentos especificados, já que a atmosfera durante os processamentos deve ser inerte ou redutora [11]. Tal avaliação é de grande importância, pois o forno utilizado é de atmosfera circulante e podem-se esperar fugas que comprometem o controle do oxigênio.

Duas sequências de processamento foram testadas, uma sem e a outra com a presença de Ti no forno. Foi utilizada uma avaliação qualitativa simples, pela comparação da espessura e da dureza das camadas formadas em ambas as condições de processamento. A variação da espessura e da dureza das superfícies processadas foi utilizada como indicativo da maior ou menor quantidade do oxigênio no ambiente, influenciando a disponibilidade de Al e Cr para o processamento das superfícies. Na microestrutura das superfícies processadas sem Ti no forno é apresentada na **Figura 32**. São vistas duas camadas, com a superior contendo maior quantidade de precipitados. Na **Figura 33** são vistas as superfícies processadas com Ti no forno. Notam-se as duas camadas do revestimento mais bem definidas, sendo novamente a mais externa a que contém maior densidade de precipitados.



**Figura 32** - Superfícies CA (a) e AC (b), processadas sem Ti no forno



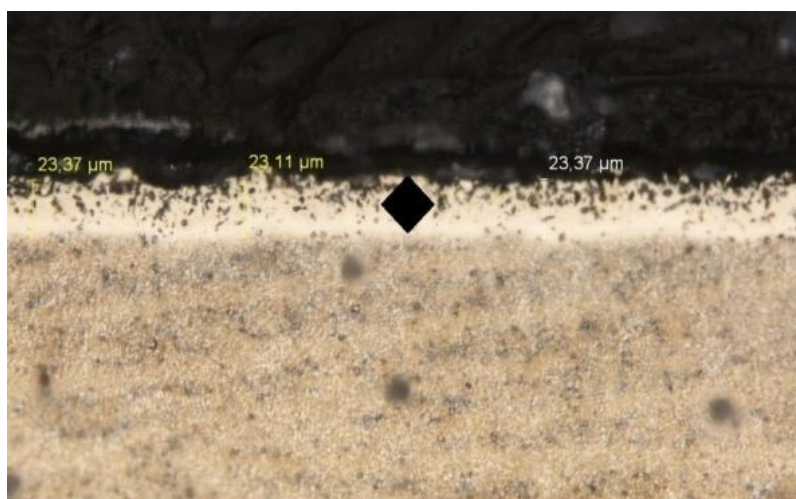
**Figura 33** - Superfícies CA (a) e AC (b), processadas com Ti no forno

A espessura do revestimento foi definida como sendo a distância entre o limite superior e inferior da camada mais clara das amostras, identificáveis em microscópio ótico. Sua espessura foi medida em três posições, e foi calculada a média e o desvio padrão dos resultados, como mostra a **Tabela 29**.

**Tabela 30** - Medidas da espessura do revestimento de cada amostra

	Espessura do revestimento ( $\mu\text{m}$ )	
	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
CA	<b>20,94</b>	<b>1,48</b>
AC	<b>18,44</b>	<b>0,93</b>
CA (Ti)	<b>14,8</b>	<b>1,56</b>
AC (Ti)	<b>23,28</b>	<b>0,15</b>

A microdureza foi feita com a intenção de medir a dureza na seção transversal dos revestimentos, ou seja, nas camadas de óxidos formadas. Foi utilizada uma carga de 0,1 kgf. Uma imagem representativa das identações no revestimento é mostrado na **Figura 34**. A dureza também foi medida em três regiões diferentes de cada amostra, e foi calculada a média e o desvio padrão dos resultados, apresentados na **Tabela 30**.

**Figura 34** - Esquema representativo da posição da indentação no revestimento**Tabela 31** - Medidas de dureza do revestimento de cada amostra

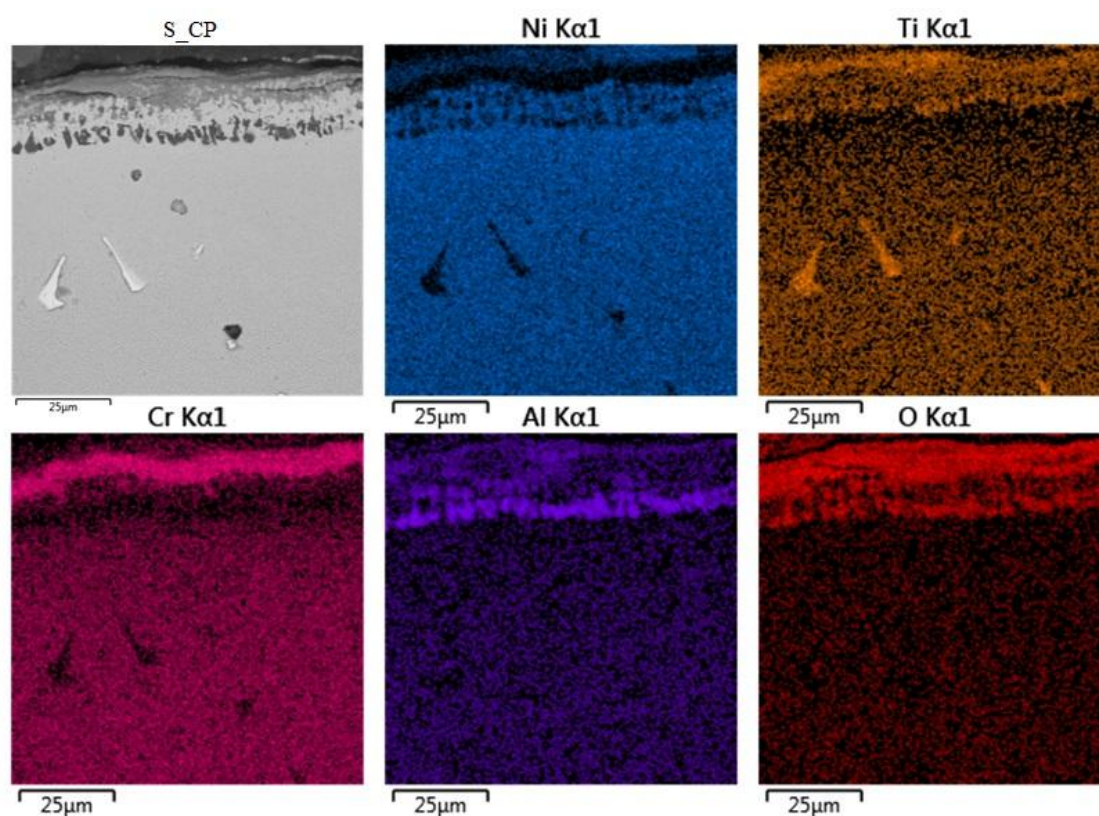
	Dureza do revestimento (HV)	
	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
CA	<b>323</b>	<b>9,5</b>
AC	<b>338</b>	<b>44,68</b>
CA (Ti)	<b>219</b>	<b>26,1</b>
AC (Ti)	<b>244</b>	<b>9,29</b>

Observando-se os resultados das amostras processadas sem e com o Ti no forno, pode-se inferir que o Ti minimizou a quantidade de oxigênio presente no ambiente,

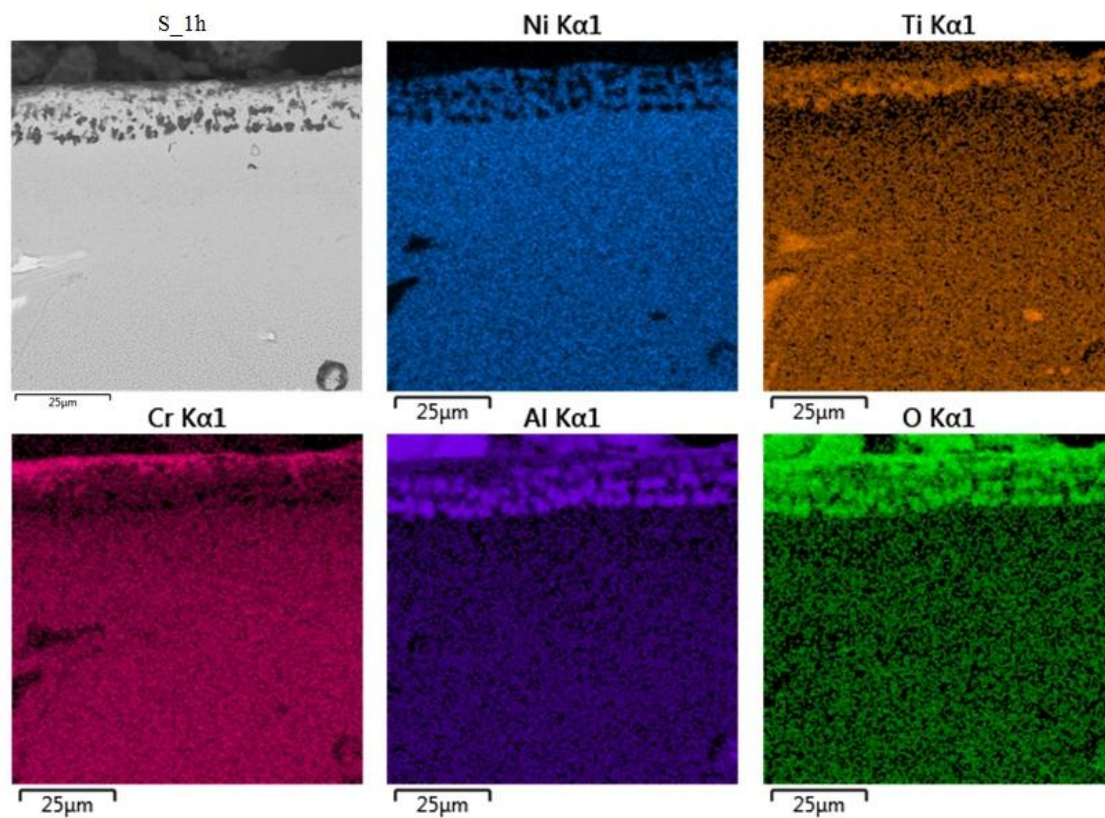


aumentando a eficiência do processo de difusão de Al e Cr para o substrato. Na presença do Ti, os revestimentos apresentaram as camadas mais bem definidas, ou seja, cada camada passou a ser mais facilmente identificável no microscópio ótico. Houve uma significativa diminuição na dureza das camadas de óxidos quando o processamento foi realizado com o Ti no forno, o que sugere uma alteração na interação dos elementos do revestimento com o substrato a base de Ni. O Ti presente no forno capta o oxigênio do ambiente, disponibilizando mais cromo e alumínio para o processo de difusão. Os revestimentos se apresentam mais regulares e homogêneos, o que pode ser evidenciado pela diminuição da média do desvio padrão das amostras tanto para espessura quanto para dureza (a diminuição dos desvios padrão da amostra AC é muito mais significativo que o aumento na amostra CA). Portanto, todos os processamentos seguintes foram feitos usando Ti no forno.

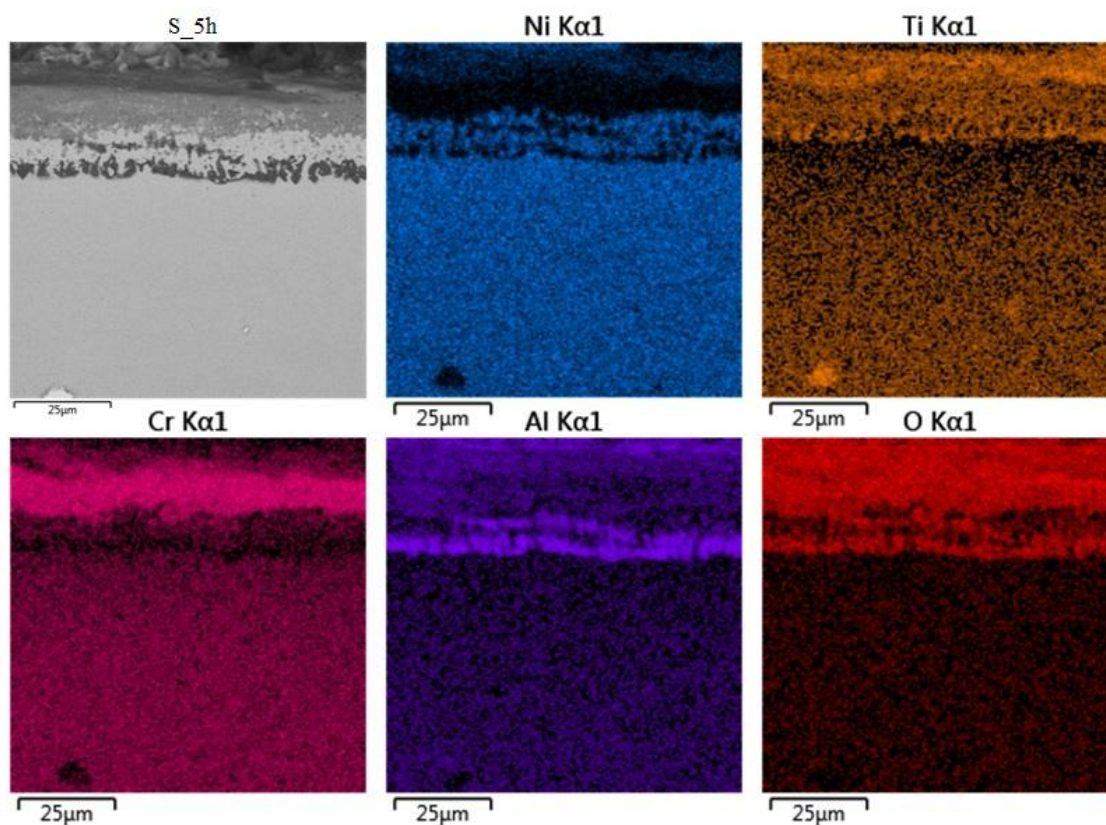
## 11.2 MAPEAMENTO QUÍMICO DO SUBSTRATO GTD111



**Figura 35** - Mapeamento químico do substrato homogeneizado

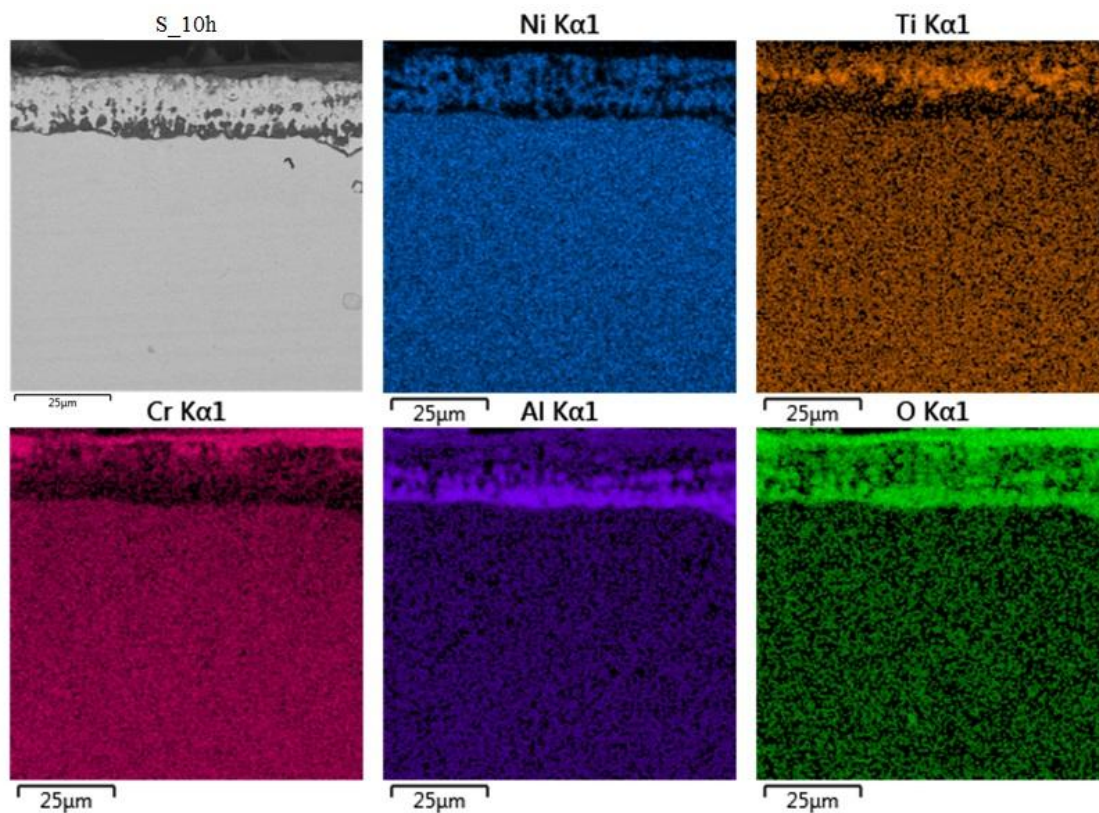


**Figura 36** - Mapeamento químico do substrato exposto a 1100°C por 1h

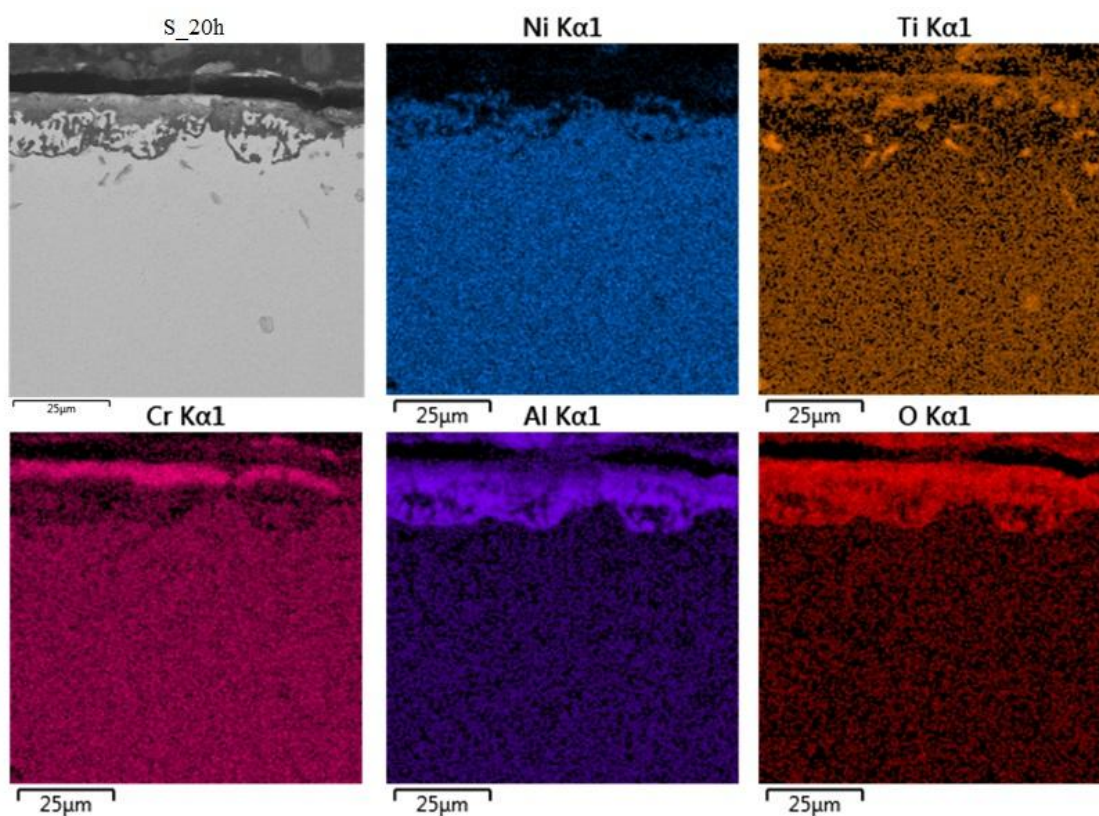


**Figura 37** - Mapeamento químico do substrato exposto a 1100°C por 5h





**Figura 38** - Mapeamento químico do substrato exposto a 1100°C por 10h



**Figura 39** - Mapeamento químico do substrato exposto a 1100°C por 20h